

Croissance et caractérisation des boîtes quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaïques

par

Jihene Zribi

Thèse présentée au Département de physique
en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 26 Novembre 2014

Le 26 novembre 2014

le jury a accepté la thèse de Madame Jihene Zribi dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Denis Morris
Directeur de recherche
Département de physique

Professeur Richard Arès
Codirecteur de recherche
Département de physique

Professeur André-Marie Tremblay
Membre interne
Département de physique

Professeur Alex Freundlich
Membre externe
Department of physics
University of Houston

Professeur Michel Pioro-Ladrière
Président rapporteur
Département de physique

À mes parents

À ma soeur

À mes frères

À mon mari

Sommaire

Ce travail de thèse porte sur l'étude de l'effet des boîtes quantiques d'InAs sur l'efficacité de conversion des cellules solaires à simple jonction de GaAs crues par épitaxie par jets chimiques. Cette technique de croissance est particulièrement bien adaptée à la croissance de structures multicouches pour des applications photovoltaïques. Une partie importante de ce travail a été consacré à l'optimisation des conditions de croissance pour la réalisation des boîtes quantiques d'InAs et de structures à multicouches de boîtes quantiques d'InAs insérées dans une matrice de GaAs.

L'optimisation des conditions de croissance des boîtes quantiques a été basée sur une étude morphologique réalisée à l'aide de mesures de microscopie à force atomique et sur une étude des propriétés optiques et électroniques effectuée à l'aide de mesures de photoluminescence en continu. Une optimisation de la quantité d'InAs déposée lors de la croissance des BQs d'InAs/GaAs a permis de montrer que les meilleures structures de BQs ont été obtenues pour une épaisseur nominale d'InAs comprise entre 2.07 et 2.47 monocouches atomiques avec une haute densité ($8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et une énergie d'émission de 1.22 eV ($\lambda = 1016 \text{ nm}$).

La croissance des multicouches de boîtes quantiques, dans des conditions usuelles de maintien de la température lors de l'épitaxie des couches de barrière de GaAs, a montré des difficultés dues à l'accumulation de la contrainte dans la structure. Deux types d'amas d'InAs ont été observés : soit des boîtes quantiques cohérentes de petite taille (diamètre et hauteur typiques de 5 nm et 16 nm, respectivement) et des amas relaxés de grande taille (diamètre et hauteur de plus de 50 nm et 150 nm, respectivement). Dans ces conditions de croissance nos résultats ont montré que la formation des amas de grande taille est accompagnée par une diminution de la densité des boîtes quantiques au fur et à mesure que le nombre de couches de boîtes quantiques augmente. L'application d'une étape appelée "indium-flush" (procédé

d'évaporation d'indium sous atmosphère d'arsenic) pendant la croissance des couches de barrière de GaAs, qui encapsulent les boîtes quantiques, a montré une amélioration de la qualité cristalline de la structure globale. Les caractérisations morphologique et optique d'une série d'échantillons contenant 1, 5 et 10 plans de boîtes quantiques ont montré une préservation de la densité de boîtes quantiques et de leur distribution en taille. Les résultats montrent également que l'intensité intégrée de la photoluminescence des boîtes quantiques augmente linéairement en fonction du nombre de plans de boîtes quantiques. La structure finale optimisée est donc très prometteuse pour la réalisation de cellules solaires à boîtes quantiques à haute performance.

L'étude de l'effet des boîtes quantiques et l'influence de leur hauteur sur l'efficacité des cellules solaires simple jonction de GaAs ont été analysés. Des mesures de l'efficacité quantique externe et des mesures I-V ont été effectuées pour caractériser ces cellules solaires. La technique de l'indium-flush a été utilisée pour contrôler la hauteur des boîtes quantiques. Une meilleure performance a été obtenue par la cellule solaire à boîtes quantiques tronquées à 2.5 nm de hauteur avec 5% d'amélioration de l'efficacité de conversion.

Remerciements

Je tiens à remercier d’abord Pr. Denis Morris, directeur de cette thèse, pour sa patience, sa disponibilité, sa rigueur, et son soutien. Ses qualités scientifiques et ses conseils avisés ont permis de réaliser ce travail dans les bonnes conditions.

Je remercie également Pr. Richard Arès, co-directeur de cette thèse, pour m’avoir accueilli au sein de LÉA. Merci de m’avoir donné la chance d’apprendre ce qu’est l’épitaxie.

Je souhaite ensuite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury d’avoir évalué ce travail de thèse. Je remercie Pr. Michel Pioro-Ladrière de m’avoir fait l’honneur de présider le jury. Merci également aux Pr. André-Marie Tremblay et Pr. Alex Freundlich pour leurs commentaires constructifs. Je tiens à remercier également le Pr. Alex Freundlich d’avoir fait le déplacement pour assister à la présentation de ma défense de thèse.

Un grand merci à Pr. Bouraoui Ilahi pour les discussions enrichissantes ainsi que pour le soutien scientifique et moral.

Je remercie les techniciens Éric Breton and Gabriel Laliberté pour leur disponibilité, leur sympathie et leur bonne humeur.

Je voudrais aussi remercier les professeurs, étudiants et techniciens du Département de physique et du 3IT.

Je tiens aussi à remercier M. Bernard Paquette pour son aide durant les croissances CBE et pour ses conseils pertinents.

Un gros merci à mes amies, à ma famille. Merci d’être toujours là . . . Merci pour tout.

Pour finir, je remercie mon cher mari Mohamed Lazhar pour son amour, sa patience et son encouragement. Sans ton soutien je n’y serais pas arrivé.

Table des matières

Sommaire	iii
Introduction	1
1 Concepts généraux sur les boîtes quantiques InAs/GaAs	9
1.1 Propriétés de base des boîtes quantiques	10
1.1.1 Propriétés électroniques	10
1.1.2 Propriétés optiques	12
1.2 Croissance auto-organisée des BQs InAs/GaAs	15
1.2.1 Croissance Stranski-Krastanov	15
1.2.2 Homogénéités des BQs	17
1.3 Contrôle de contrainte dans les multicouches de BQs	18
1.3.1 Contrainte dans les multicouches de BQs	18
1.3.2 Méthodes de contrôle de contrainte	20
1.4 Applications : Dispositifs optoélectroniques	24
1.4.1 Laser à BQs	24
1.4.2 Photodétecteurs infrarouges	25
1.5 Conclusion	26
2 Boîtes quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaïques	27
2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	28
2.1.1 Rayonnement solaire	28
2.1.2 Conversion photovoltaïque	29
2.2 Cellules photovoltaïques 3Js	48
2.2.1 Technologies photovoltaïques	48
2.2.2 Cellules 3Js	52

2.3	Limites et améliorations des cellules photovoltaïques 3Js GaInP/GaAs/Ge	61
2.3.1	Limites d'efficacité	61
2.3.2	Améliorations de l'accord du courant	62
2.4	Cellules simple jonction de GaAs à boîtes quantiques InAs	67
2.4.1	Principe	67
2.4.2	Aspects de base des cellules solaires à BQs	68
2.5	Origine de la dégradation de V_{CO} pour les cellules solaires à BQs	73
2.6	Revue sur les cellules solaires à BQs	76
2.6.1	Effet de la contrainte sur les caractéristiques de la SC	76
2.6.2	Contrôle de contrainte dans les cellules solaires à BQs	78
2.6.3	Amélioration de la V_{CO} des cellules solaires à BQs	83
2.7	Épitaxie par jets chimiques	86
2.7.1	Comparaison des différentes techniques de croissance	86
2.7.2	Intérêt de la CBE pour les applications photovoltaïques	88
2.8	Conclusion	89
3	Méthodes expérimentales	91
3.1	Épitaxie par jets chimiques	92
3.1.1	Montage expérimental	92
3.1.2	Cinétiques de croissance	93
3.2	Microscopie à force atomique	94
3.2.1	Principe	94
3.2.2	Dispositif	95
3.3	Spectroscopie de photoluminescence	96
3.3.1	Principe	96
3.3.2	Dispositif	98
3.4	Efficacité quantique externe	99
3.4.1	Principe	99
3.4.2	Dispositif	100
3.5	Caractéristiques I-V	103
3.5.1	Principe	103
3.5.2	Dispositif	103
3.6	Conclusion	106
4	Croissance optimisée des boîtes quantiques d'InAs/GaAs	107

4.1	Avant-propos	108
4.2	Formation and morphological evolution of InAs quantum dots grown by chemical beam epitaxy	109
4.3	Conclusion	120
5	Croissance optimisée des multicouches de boîtes quantiques d’InAs/GaAs	121
5.1	Avant-propos	122
5.2	Chemical beam epitaxy growth and optimization of InAs/GaAs quantum dot multilayers	124
5.3	Conclusion	135
6	L’effet de la troncature des boîtes sur la performance de cellules solaires à multicouches de boîtes quantiques d’InAs/GaAs	137
6.1	Avant-propos	138
6.2	Effect of dot-height truncation on device performance of multilayer InAs/GaAs quantum dot solar cells	140
6.3	Conclusion	152
	Conclusion	152
	Bibliographie	154

Table des figures

1.1	Évolution de la densité d'états $\rho(E)$ en fonction de la dimensionnalité du matériau. (a) un semi-conducteur massif (3D), (b) un puits quantique (2D), (c) un fil quantique (1D) et (d) une boîte quantique (0D) [1].	11
1.2	Diagramme de bande schématique d'une boîte quantique semi-conductrice de bande interdite directe E_{g2} enterrée dans une matrice de plus grande bande interdite E_{g1} . Les valeurs indiquées sont pour : la largeur du puits (L), les hauteurs de barrière de confinement (ΔE_C et ΔE_V), les énergies de confinement quantique (mesurées par rapport aux extréma de bande) pour les électrons et les trous (E_e et E_h), la fréquence associée à la transition optique de plus basse énergie de la boîte quantique (ν_o) [1].	13
1.3	Niveaux d'énergie dans les boîtes quantiques [2].	14
1.4	Spectre de luminescence d'une structure à boîtes quantiques InAs/GaAs à basse température [2].	15
1.5	Croissance Stranski-Krastanov [3].	16
1.6	Densité d'états d'un système idéal et d'un système réel [4].	18
1.7	Spectres XRD pour une structure à 5 multicouches de BQs (a) sans couche de compensation de contrainte, (b) 8 MC de $In_{0.36}Ga_{0.64}P$, (c) 8 MC de $In_{0.30}Ga_{0.70}P$ et (d) 4 MC de GaP [5].	19
1.8	Concept schématique de la technique de compensation de contrainte dans un empilement de BQs auto-assemblées [6].	20
1.9	Images AFM $5\mu m \times 5\mu m$ de 10 empilements de BQs d'InAs/GaAs a) avec et b) sans compensation de contrainte (GaP) [7].	21
1.10	Concept schématique de la technique d'indium-flush des BQs d'InAs/GaAs auto-assemblées [8].	22

1.11	Morphologie schématique d'îlots InAs dans une matrice de GaAs, pour un empilement de N plans InAs/GaAs crû de façon standard (a) ou en utilisant une technique d'indium-flush (b) [8].	23
1.12	Images TEM (vue transversale) des structures de cellules solaires à 30-empilements d'InAs/GaAs (a) avec et (b) sans technique d'indium-flush. La direction de croissance est dans la direction verticale pour les deux images [9].	24
2.1	Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM [10].	28
2.2	Spectres solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM. Source NREL solar spectrum.	29
2.3	Transitions électroniques pour un gap direct et un gap indirect [11].	30
2.4	Schéma des bandes de la jonction PN à l'équilibre électrochimique. Noter que q est égale à la charge élémentaire e	32
2.5	Représentation d'une jonction PN à l'équilibre thermodynamique [12]. Noter que q est égale à la charge élémentaire e	34
2.6	Caractéristiques I-V d'une jonction P-N dans l'obscurité et sous illumination [13].	40
2.7	Schémas de bandes d'énergie d'une jonction P-N (a) dans l'obscurité et à l'équilibre, (b) dans l'obscurité et sous polarisation directe, (c) sous illumination en court-circuit et (d) sous illumination et sous polarisation directe correspondant à la condition de circuit-ouvert ($I=0$).	41
2.8	Diagramme schématique (vue transversale) d'une cellule solaire simple jonction [14].	45
2.9	Concept schématique des mécanismes de pertes dans les cellules solaires. Les photons avec une énergie plus faible que l'énergie de gap du semiconducteur ne sont pas absorbés (1), cependant ceux avec un excès d'énergie (2) la perdent sous forme de chaleur. Idéalement on aimerait que les photons aient la même énergie que celle du gap (3) [15].	46
2.10	Chronologie de record d'efficacité de conversion d'énergie de cellules solaires http://en.wikipedia.org/wiki/File:Best_Research-Cell_Efficiencencies.png	49

2.11	Spectre de rayonnement solaire de AM1.5G, 1 soleil et le spectre d'utilisation d'énergie par une cellule solaire simple jonction avec une énergie de gap de 1.4 eV. L'efficacité de conversion calculée $\eta = 31.3\%$ [16].	53
2.12	Principe de la cellule à hétérojonction [17].	54
2.13	La relation entre le paramètre de maille et l'énergie de gap des composées ternaires et quaternaires III-V [18].	55
2.14	Coefficient d'absorption versus la longueur d'onde de différents matériaux semi-conducteurs [19].	56
2.15	Combinaison idéale de l'énergie de gap dans une cellule 3Js [20].	57
2.16	Structure d'une cellule photovoltaïque 3Js [21].	58
2.17	Diagramme de bande d'énergie d'une cellule photovoltaïque 3Js.	59
2.18	Diagramme de bande d'énergie d'une couche "de champ bloquant" arrière [22].	60
2.19	L'efficacité quantique relative de chaque couche de la cellule solaire 3Js GaInP/GaAs/Ge [23].	61
2.20	Spectre de rayonnement solaire de AM1.5D, 1,000 soleils et le spectre d'utilisation d'énergie par une cellule solaire 3Js AlInGaP(1.9eV)/GaAs(1.4eV)/Ge(0.66eV). L'efficacité de conversion calculée $\eta = 50.1\%$ ($\eta = 41.4\%$ sous AM1.5G, 1 soleil) [16].	62
2.21	Spectre de rayonnement solaire de AM1.5D, 1,000 soleils et le spectre d'utilisation d'énergie par une cellule solaire 3Js AlInGaP(1.9eV)/GaAs(1.4eV)/1.0eV/Ge(0.66 eV). L'efficacité de conversion calculée $\eta = 60.9\%$ ($\eta = 47.7\%$ sous AM1.5G, 1 soleil) [16].	63
2.22	Spectre de rayonnement solaire d'AM1.5 et les parties du spectre qui peuvent, en théorie, être utilisées par une cellule solaire 3Js $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ [18].	64
2.23	Image TEM (gauche) d'une structure epitaxiale avec substrat de Ge, couche tampon de $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$, cellule du milieu de $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$, cellule supérieure de $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}$ et couche antireflet (ARC). Les diodes tunnel sont marquées avec des flèches. Coupe transversale TEM (droite) avec un zoom dans la structure tampon métamorphique $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$. La densité des défauts dans les couches actives de cellule solaire est en dessous de 10^6 cm^{-2} [24].	65

2.24	Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à BI de BQs sous illumination et sous une polarisation en direct. E_G est le gap, E_L et E_H les gaps sous-bande ; ε_{FIB} , ε_{Fe} , et ε_{Fh} sont les quasi-niveaux de Fermi associés à la BI, BC, et BV, respectivement [25].	66
2.25	Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à puits quantiques [26].	68
2.26	Concept schématique de la bande d'énergie d'une cellule solaire à QD avec trois les mécanismes d'échappement des transporteurs [27].	70
2.27	Schéma illustrant le principe des mécanismes d'activation thermique et d'effet tunnel par lesquels les porteurs sont extraits des BQs [28].	71
2.28	(a) Forme qualitative des fonctions d'onde des électrons dans l'état confiné d'une BQs et dans la BC. Le niveau E_1 est supposé d'être localise proche du bord de la BC cependant le niveau E_2 est loin du bord de la BC et se rapproche de la fonction d'onde d'un électron libre. (b) Les fonctions d'onde d'un ensemble de BQs [29].	74
2.29	Diagrammes de bandes simplifiés des prototypes de cellules solaires à BI de BQs sous les conditions de circuit-ouvert : (a) ne conserve pas le V_{CO} dû à l'échappement par effet tunnel de BI vers BC ; (b) se comporte comme une cellule solaire à BI, conservation de V_{CO} [25].	75
2.30	(a) EQE et courbes de la densité de courant vs la tension (b) d'une cellule solaire à 5 empilements de BQs d'InAs (courbe rouge) et d'une cellule de référence de GaAs (courbe noire) [30].	77
2.31	EQE de la cellule de référence de GaAs et de deux cellules à 5 empilements de BQs avec et sans couches de compensation de contrainte [31].	78
2.32	Courbes de la densité de courant vs la tension de la cellule de référence de GaAs et de deux cellules à 5 empilements de BQs avec et sans couches de compensation de contrainte [31].	79
2.33	(a)-(c) montrent L'IQE mesurée pour des cellules solaires à BQs :S1 (20 empilements), S2 (30 empilements) et S3 (50 empilements), respectivement, et (d) est pour S4 (cellule de référence de GaAs). (e)-(g) montrent les spectres PL à 77 K pour S1, S2 et S3 [32].	80
2.34	Courbes courant-tension mesurées pour des cellules solaires à BQs, (a) S1 (20 empilements), (b) S2 (30 empilements) et (c) S3 (50 empilements), respectivement. (d) est pour la cellule de référence de GaAs [32].	81

2.35	Courbes de la densité de courant vs la tension des cellules solaires à 30 empilements de BQs avec et dans indium-flush et de la cellule de référence de GaAs [9].	82
2.36	Caractéristiques J-V d'une cellule solaire de référence de GaAs et des cellules solaires à BQs avec 2.1 ML d' InAs et des couches de compensation de contrainte de GaP et 1.8 ML InAs avec des couches de compensation de contrainte de GaP et de GaAsP [33].	84
2.37	Courbes de la densité de courant vs la tension d'une cellule solaire de référence de GaAs et des cellules solaires à BQs QD-1 et QD-2 [34]. . . .	85
3.1	Diagramme schématique d'un système de croissance CBE [35].	92
3.2	Potentiel de Lennard-Jones.	94
3.3	Schéma d'un microscope à force atomique [1].	95
3.4	Schéma illustrant le principe de la photoluminescence.	97
3.5	Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence stationnaire [36].	98
3.6	Efficacité quantique externe d'une cellule de Silicium http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/quantum-efficiency	99
3.7	Photo (a) et schéma (b) de l'IQE200 de Oriel. L'IQE est divisé en quatre parties principales ; 1-la source de lumière monochromatique accordable, 2-la mesure électro-optique, 3-la conversion digitale des valeurs mesurées et 4-les facteurs externes.	101
3.8	Images de l'ensemble du montage expérimental incluant le simulateur solaire Oriel, le contrôleur de température, le sourcemètre Keithley 2601A et l'alimentation électrique de la lampe [37].	104
3.9	Images du montage expérimental présentant (a) le porte-sonde et le système de refroidissement (b) la plaque d'or le filtre et le contact et les sondes en contact avec l'échantillon [37].	105
4.1	AFM images ($2\mu m \times 2\mu m$) for different nominal InAs thicknesses (measured in monolayers) : 0.95 ML (a), 1.38 ML (b), 1.58 ML (c), 1.71 ML (d), 2.07 ML (e), 2.47 ML (f), 2.64 ML (g), and 3 ML (h). Note that the gray scale varies for the different images.	113

4.2	QD density as a function of the nominal InAs thickness. Error bars are estimated by a direct comparison of two counting procedures : software and visual counting.	114
4.3	(Color online) 3D island height as a function of the nominal InAs thickness : 1.58 ML (a), 1.71 ML (b), 2.07 ML (c), 2.47 ML (d), 2.64 ML (e), and 3 ML (f).	115
4.4	Deposited volume (a), total volume of islands (b), and WL volume (c) as a function of the nominal InAs thickness. Error bars are estimated from the uncertainties on the QD density, height, and diameter measurements.	116
4.5	Low-temperature (18 K) PL spectra obtained for a series of samples having different nominal InAs thicknesses. The spectra have been shift vertically for clarity.	117
4.6	Emission energy (a), integrated PL intensity (b), and FWHM (c) as a function of the nominal InAs thickness. Error bars are determined by the curve fitting procedure.	118
5.1	Low-temperature (18K) PL spectra obtained for the two series of samples having different number of QD layers (1, 5 and 10) : (a) samples produced without an indium-flush treatment (series 1) and (b) with an indium-flush treatment (series 2).	127
5.2	AFM images ($2\mu m \times 2\mu m$) of uncapped QD surfaces for the two series of samples : (a) reference sample with 1 QD layer, (b) and (d) are samples from series 1 with 5 and 10 QD layers ; (c) and (e) are samples from series 2 with 5 and 10 QD layers. The insets in (b) and (d) show AFM images for $1\mu m \times 1\mu m$ scan. Note that the z-scale varies for the different images.	129
5.3	Graphs of the QD density and the PL integrated intensity ratio of the wetting layer and the QD emission peak as a function of the number of QD layers, for the first series of samples. The lines are guides for eyes.	130
5.4	Cluster height histogram calculated by WsxM software [38] from the first series of samples (without indium-flush) as a function of the number of QD layers : (a) layer 1, (b) layer 5, and (c) layer 10 ; (d), (e), (f) are AFM images ($10\mu m \times 10\mu m$) of the uncapped QD layer 1, layer 5 and layer 10, respectively.	131

5.5	AFM images ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) for the two series of QD samples capped with a 30nm-thick GaAs layer, (a), (c) and (e) correspond to the first series of structures with 1-, 5- and 10 QD layers, respectively ; (b), (d) and (f) correspond to the second series of structures with 1-, 5- and 10 QD layers, respectively. Note that the z-scale varies for different images.	132
5.6	Averaged InAs cluster heights and calculated root-mean-squared (RMS) surface roughness values from the first series of samples as a function of the number of QD layers. The uncertainties on the average cluster heights are estimated by a Gaussian profiling of the height histogram shown in Fig. 5.4.	133
6.1	AFM images ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) of uncapped QD surfaces for two samples : (a) 1- and (b) 10-QD layers.	145
6.2	HAADF-STEM images of : (a) the structure having 10- QD layers and (b) a single InAs dot in this structure. The contrast profile can be measured along the black rectangle in b) for an estimation of the dot height.	146
6.3	Low-temperature (18 K) PL spectra of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC structures.	147
6.4	Normalized electroluminescence spectra (300 K) of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC.	148
6.5	External quantum efficiency of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC.	149
6.6	J-V characteristics of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC. . .	149

Introduction

Historique

Depuis quelques décennies, la technologie des semiconducteurs a attiré un immense intérêt grâce aux propriétés exceptionnelles qu'ils présentent. Depuis, les matériaux semi-conducteurs se trouvent pratiquement dans la plupart des dispositifs électroniques et opto-électroniques. Ils offrent une bonne émission et détection de la lumière et un bon contrôle de conductivité par dopage. Il est possible aussi de changer les caractéristiques électroniques d'un semi-conducteur par des procédés de micro- et nano-fabrication. Particulièrement, les semi-conducteurs III-V, comme par exemple le GaAs et le InAs, caractérisés par un gap direct et une mobilité électronique importante, sont très intéressants dans le domaine de l'optoélectronique. Cette discipline, basée sur l'interaction matière-lumière, traite la conversion de l'électricité en lumière, ou vice-versa (sources lumineuses ou détecteurs).

La course à la miniaturisation et l'intégration des dispositifs a mené à la découverte des nanostructures à basse dimensionnalité telles que les puits quantiques, les fils quantiques et les boîtes quantiques (BQs). L'intérêt des BQs fut énoncé dès 1982, mais ce n'est qu'au début des années 1990 que les structures à BQs avec des propriétés optiques raisonnables ont pu être élaborées par épitaxie [39]. Les propriétés physiques remarquables des BQs, qui découlent du caractère zéro-dimensionnel (0D) des états électroniques, ont suscité un grand intérêt tant sur le plan fondamental que sur le plan technologique. Dans ces nanostructures, les porteurs de charges occupent des états énergétiques discrets : ils sont confinés dans les trois directions de l'espace. Le principe de formation des BQs consiste à insérer de petites inclusions d'un matériau à faible gap dans une matrice d'un matériau à plus grand gap [40]. Pour qu'il y ait une quantification des états électroniques, la taille de ces nanostructures doit être plus faible que la longueur d'onde de de Broglie associée au mouvement de l'électron dans le matériau, soit quelques dizaines de nanomètres.

La technique de fabrication des BQs la plus prometteuse présentement est l'autoassemblage selon le mode de croissance Stranski-Krastanov. Ce mode de croissance combine celui de la croissance tri-dimensionnel (3D) nommé Volmer-Weber et le mode de croissance bidimensionnel (2D) dit Frank-Van der Merwe. Expérimentalement, le mode de croissance dépend non seulement des matériaux de la couche épitaxiale et de substrat mais aussi des conditions des conditions de croissance telles que la température du substrat et les taux de flux des différentes sources. Essentiellement le mode de croissance est le résultat d'une compétition entre l'énergie cinétique des adatoms et les énergies libres du substrat, de la couche épitaxiale et de l'interface. Le mode Stranski-krastanov définit comme le cas intermédiaire où l'énergie libre de la couche épitaxiale augmente avec l'épaisseur de la couche due à la contribution augmentée de la contrainte induite par le désaccord de maille. Pour une couche mince, la somme de l'énergie libre de la couche épitaxiale et de l'interface est plus faible que l'énergie libre du substrat (le mode Frank-Van der Merwe), ce qui conduit à la croissance de la couche. Cependant pour une couche épaisse, la somme de l'énergie libre de la couche épitaxiale et de l'interface est plus élevée que l'énergie libre du substrat (le mode Volmer-Weber), et la croissance des îlots se produit. Pour de faibles épaisseurs, les atomes adsorbés adaptent la structure cristalline planaire du substrat : il en résulte une déformation de la maille cristalline dans le plan transverse (selon l'axe de croissance). Lorsque l'épaisseur de la couche déposée dépasse une valeur critique, des BQs apparaissent spontanément sur la surface de cette couche : la germination de ces BQs assure une relaxation élastique de la contrainte accumulée. La densité, la composition, la forme ainsi que les dimensions des BQs peuvent en principe être ajustées via un contrôle précis des paramètres de croissance, telles que la température et la vitesse de dépôt. L'optimisation de ce mode de croissance permet aujourd'hui de fabriquer des structures de tailles nanométriques de grande qualité cristalline : ces BQs sans défauts ponctuels sont dites cohérentes.

Intérêt

Les BQs auto-assemblées présentent un grand intérêt lié au confinement tridimensionnel des porteurs qui donne lieu à une quantification des états énergétiques. Le caractère 0D de la densité des états d'énergie a une influence marquée sur les propriétés optiques et électroniques de ces nanostructures. Ces boîtes quantiques sont des candidats de choix pour des applications aux sources laser et aux détecteurs infrarouges [41, 42]. Depuis une quinzaine d'années, l'insertion de BQs dans des structures cellule solaire a suscité un grand intérêt

auprès de la communauté scientifique du domaine du photovoltaïque. En 1997, Luque *et al.* ont proposé l'insertion d'une bande intermédiaire dans les cellules solaires afin de réduire les pertes énergétiques par l'exploitation des photons de faible énergie [43]. Les BQs sont les candidats les plus prometteurs pour former la bande intermédiaire grâce notamment à l'efficacité de contrôle de la contrainte produite par ces nanostructures [44] et à la possibilité d'optimiser le rendement de conversion lumière-courant électrique via le contrôle de ses dimensions.

Plusieurs technologies ont été utilisées pour la conversion lumière-courant électrique. Les plus hautes efficacités de conversion ont été atteintes par la technologie multi-jonctions en particulier les cellules triple-jonctions (3Js). Depuis leur réalisation, l'efficacité de conversion de ces cellules continue d'augmenter de quelques dixièmes à quelques pourcents à chaque année. La structure GaInP/GaAs/Ge est l'une des familles de structure cellule solaire les plus prometteuses. La sous-cellule limitante de la structure GaInP/GaAs/Ge est celle du milieu, faite de GaAs, car c'est dans celle-ci que la lumière incidente du spectre solaire produit le moins de photocourant. Plusieurs approches ont été proposées afin d'améliorer l'efficacité de conversion de cette famille de structure cellule solaire. Parmi celles-ci mentionnons l'insertion d'une quatrième jonction à la structure ou encore l'insertion d'une bande d'absorption intermédiaire dans la jonction de GaAs. Ces deux approches sont décrites plus en détail dans la section suivante. Elles tendent à améliorer l'accord de courant entre les différentes sous-cellules. En 2013, un record d'efficacité de conversion de 44.7% a été obtenu à l'aide d'une structure formée par une gaufre de jonction double GaInP/GaAs liée à une jonction double GaInAsP/GaInAs [45].

Contexte

La première approche visant à améliorer l'efficacité de cellules solaires multi-jonctions consiste à insérer une quatrième jonction à la structure en misant sur une cellule supplémentaire constituée d'un semiconducteur possédant une énergie de gap d'environ 1 eV. Cette jonction cible les photons du spectre solaire dont l'énergie est intermédiaire entre les valeurs du gap du GaAs (1.43 eV) et du Ge (0.67eV). L'objectif visé est d'améliorer via la conception des épaisseurs de couches l'accord de photocourant produit par les différentes jonctions de la cellule. Théoriquement, une telle approche permettrait d'atteindre 47.7% d'efficacité de conversion [16]. Le GaInNAs représente le meilleur candidat pour être inséré comme quatrième jonction considérant que son paramètre de maille est accordé à celui du

substrat de Ge [46–48]. Cette approche, bien qu'intéressante, présente de nombreux défis technologiques. En effet, les défauts et la non-uniformité de composition liés à l'insertion de l'azote dans la structure diminuent considérablement le temps de vie et la mobilité des photoporteurs [48–52]. En 2013, une efficacité de conversion de 44.0% a été obtenue à l'aide d'une structure 3Js GaInP/GaAs/GaInNAs(Sb) [45]. La solution adoptée pour surmonter les problèmes causés par l'insertion d'atomes d'azote a été d'utiliser l'antimoine (Sb) comme surfactant. Ainsi pour les cellules quatre jonctions, il est intéressant d'insérer le GaInNAs(Sb) au lieu de GaInNAs [53].

La deuxième approche consistant à raffiner la conception de la structure existante de la cellule 3Js joue plutôt sur des moyens d'élargir la bande d'absorption de la cellule intermédiaire [24, 54]. Théoriquement, le remplacement de la couche de GaAs par une sous-cellule d' $In_xGa_{1-x}As$ avec 12% d'indium produirait $\sim 2\%$ d'amélioration d'efficacité [54]. Cependant, la croissance de cette couche ne peut se faire sans l'apparition de contraintes qui se traduisent inévitablement par une dégradation de l'efficacité de la cellule solaire liée à la présence de défauts et dislocations [24].

Afin de contourner ces problèmes liés à la croissance de couches sans défaut, Luque *et al.* ont été parmi les premiers à proposer une approche consistant à utiliser ce concept de bande intermédiaire en tirant profit de l'insertion de BQs d'InAs dans la jonction de GaAs [43]. En théorie, l'insertion d'une bande intermédiaire bien ajustée peut augmenter l'efficacité de conversion jusqu'à 63% [43]. Plusieurs équipes ont obtenus des résultats intéressants qui montrent le potentiel de cette approche [31, 55–58]. La croissance de multicouches de BQs pose toutefois un défi technologique comparable à celui de la croissance d'une couche épaisse d'InGaAs. L'accumulation de contrainte dans cette structure se traduit également par la formation de défauts et dislocations, ce qui détériore la qualité cristalline des couches supérieures de la cellule. Ces problèmes peuvent être évités en utilisant des méthodes de contrôle de contrainte telles que la technique de compensation de contrainte et la technique d'indium-flush.

L'amélioration des performances des cellules photovoltaïques ne doit pas aller à l'encontre d'un objectif de réduction des coûts : cet objectif requiert de pouvoir effectuer des structures multicouches uniformes sur de grande surface et ce en minimisant la quantité de matériau semiconducteur. Ceci dit, la majorité des cellules solaires III-V étudiées présentement sont crues soit par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) ou par épitaxie par jets moléculaires (MBE). La technique MBE est intéressante pour la fabrication de structures multicouches car elle fournit un excellent contrôle sur l'épaisseur et la composition des

couches : elle permet notamment l'obtention d'interfaces abruptes. Ses désavantages sont liés au faible taux de croissance et à un coût élevé en mode production. En revanche la technique MOCVD permet la production de structures multicouches sur de grande surface : elle présente également une bonne reproductibilité et un bon contrôle au niveau de l'épaisseur et de la composition des couches. Son désavantage principal est lié à la grande quantité de matière utilisée pour faire croître les structures : (de nombreuses molécules non décomposées ou évaporées sont pompées à l'extérieur du réacteur).

En 1994, Yamaguchi a prouvé, à travers une comparaison entre les techniques MOCVD, MBE et l'épitaxie par jets chimiques (CBE), que la technique CBE peut être une technologie viable pour les applications photovoltaïques [59]. Cette technique de croissance épitaxiale permet un bon contrôle sur l'épaisseur et la composition des couches, et ce même sur des substrats de 6" de diamètre. Il existe de plus en plus de dopants (type N et P) accessibles pour la fabrication des différentes jonctions d'une structure cellule solaire multi-jonctions. La possibilité de craquer les molécules avant leur arrivée sur le substrat permet d'effectuer la croissance à plus basse température que celle utilisée en MOCVD et ainsi diminuer les pertes de matériau. Les avantages de cette technique sont indéniables pour la production de cellules solaires haute performance, à relativement bas coût.

Objectifs

Dans ce présent travail on se propose d'élaborer par la technique CBE des structures cellule solaire simple jonction de GaAs avec BQs d'InAs. Les objectifs de ce travail sont d'une part d'optimiser les propriétés cristallines et électroniques de cette structure et d'autre part de bien mieux identifier le rôle des BQs et l'influence de leur hauteur sur leur spectre d'absorption en longueur d'onde ainsi que sur l'efficacité de conversion de la cellule dans son ensemble. Considérant le peu d'études répertoriées portant sur la croissance des BQs par CBE, nous avons d'abord cherché à optimiser les conditions de croissance afin d'obtenir des BQs contraintes de façon cohérente. Nous avons exploré quelques conditions de croissance qui permettent d'ajuster dans une certaine mesure la bande d'absorption de ces BQs. Nous avons par la suite adapté une technique, dite d'indium-flush, à notre procédé d'élaboration de structures multicouches d'InAs/GaAs en vue de réduire les problèmes (énoncés précédemment) liés à la piètre qualité cristalline de telles structures. Les caractérisations des propriétés structurales et optiques des structures à BQs sont effectuées via des mesures de microscopie à force atomique (AFM) et de photoluminescence (PL). Des cellules solaires sont fabriquées

à partir de structures multicouches de BQs non-dopées d'InAs/GaAs, insérées dans une jonction P-N de GaAs. Un banc de caractérisation avec lampe solaire calibrée, est finalement utilisé afin de déterminer l'efficacité quantique externe et la caractéristique courant-tension des cellules.

Ce manuscrit comporte six chapitres. Le premier chapitre porte sur une synthèse des concepts généraux liés à la croissance et aux propriétés des BQs d'InAs/GaAs. Les propriétés de base des BQs auto-assemblées sont citées. Le mode de croissance des BQs ainsi que la problématique liée aux contraintes présentes dans les multicouches de BQs seront ensuite évoqués. Deux méthodes de contrôle de la contrainte dans de telles structures seront détaillées dans ce chapitre. Finalement, quelques perspectives d'applications des BQs auto-assemblées y seront exposées.

Le deuxième chapitre porte plus spécifiquement sur l'état de l'art des structures à BQs pour les applications photovoltaïques. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est d'abord détaillé. La technologie des cellules multi-jonctions, leurs limites d'efficacité ainsi que les approches utilisées pour surmonter ces limites seront ensuite évoquées. Dans cette description, l'accent est mis sur l'approche basée sur l'insertion de BQs dans les cellules solaires. L'état de l'art lié à cette technologie est détaillé. L'intérêt de la technique CBE dans le domaine du photovoltaïque y est finalement présenté.

Le troisième chapitre traite des méthodes utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. On y décrit la technique de croissance CBE ainsi que les techniques de caractérisation. La microscopie à force atomique en tant que technique de caractérisation morphologique des couches et BQs et la photoluminescence en tant que technique de caractérisation optique sont décrites. Les mesures d'efficacité quantique externe et les caractéristiques I-V, utilisées pour caractériser les cellules solaires, sont aussi présentées.

Les chapitres suivants sont consacrés aux résultats des études expérimentales qui ont été menées dans ce travail. Le chapitre 4 présente l'article scientifique traitant l'étude initiale qui a été réalisée en vue d'obtenir des BQs d'InAs cohérentes sur GaAs à l'aide de la technique CBE. Cette étude montre l'influence de l'épaisseur nominale d'InAs déposée sur les caractéristiques morphologiques et optiques des BQs. Le chapitre 5 présente les résultats de l'article traitant du développement d'un procédé de fabrication, basée une technique "indium-flush", pour l'optimisation de structures multicouches avec BQs InAs/GaAs. Dans cette étude, on montre les résultats de nos mesures comparatives des propriétés structurales et optiques des structures réalisées avec et sans la technique d'indium-flush.

Finalement, les résultats clés de l'article scientifique portant sur la caractérisation des cel-

lules solaires réalisées durant ce travail sont présentés dans le chapitre 6. Cette étude montre l'effet de la troncature des BQs sur la performance des cellules solaires à BQs.

Chapitre 1

Concepts généraux sur les boîtes quantiques InAs/GaAs

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les concepts généraux liés à la fabrication et aux propriétés des BQs semi-conductrices auto-assemblées. La première partie de ce chapitre traite des propriétés de base des BQs. La méthode de fabrication par auto-assemblage est présentée dans la deuxième partie. La problématique des contraintes générées dans les multicouches de BQs y est évoquée de même que les stratégies usuelles utilisées pour réduire l'effet de ces contraintes. Les applications les plus communes des dispositifs à BQs auto-assemblées sont présentées dans la dernière section de ce chapitre.

1.1 Propriétés de base des boîtes quantiques

1.1.1 Propriétés électroniques

Du cristal tridimensionnel à la boîte quantique

Dans un semi-conducteur massif, les électrons se répartissent dans les bandes d'énergie permises (conduction et valence) qui sont séparées par une bande interdite (aussi appelée gap). Les porteurs de charges libres (électrons et trous) sont libres de se déplacer selon les trois directions de l'espace. Pour des matériaux avec des dimensions inférieures à la longueur d'onde de de Broglie, les propriétés électroniques et optiques du matériau seront complètement modifiées dû à l'effet de confinement qui se traduit par une quantification des états énergétiques des électrons et des trous. Cette longueur d'onde est donnée par :

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_{eff}E}}, \quad (1.1)$$

avec m_{eff} la masse effective de l'électron (trou) dans le matériau semi-conducteur, E l'énergie de l'électron (trou) et \hbar la constante de Planck. Pour que les effets de confinement quantique soient mesurables, il faut que l'énergie E soit supérieure à l'énergie thermique kT (où k est la constante de Boltzmann) dont la longueur d'onde associée est appelée longueur d'onde de de Broglie thermique, définie par la relation [60] :

$$\lambda_{th} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_{eff}kT}}, \quad (1.2)$$

À 300K, cette longueur d'onde est d'environ 50 nm pour l'InAs.

La densité d'états correspond au nombre d'états disponibles pour un électron dans un intervalle d'énergie donnée. Cette fonction de l'énergie dépend de la dimensionnalité du système [61]. La figure 1.1 montre l'évolution de la densité d'états $\rho(E)$ et de la structure de bande $E(k)$ en fonction du degré de confinement. Dans un semiconducteur massif 3D où les porteurs de charge ne sont pas confinés, la densité d'états est une fonction continue variant comme la racine de l'énergie :

$$\rho_{3D}(E) \propto \sqrt{E - E_g}, \quad (1.3)$$

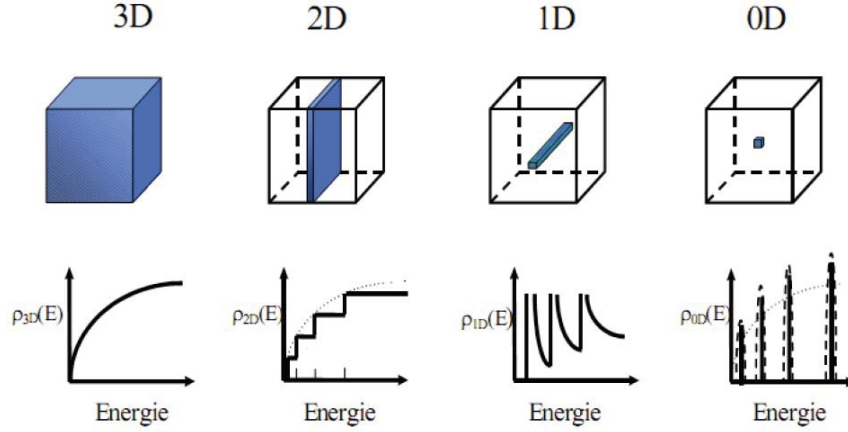


FIGURE 1.1 Évolution de la densité d'états $\rho(E)$ en fonction de la dimensionnalité du matériau. (a) un semi-conducteur massif (3D), (b) un puits quantique (2D), (c) un fil quantique (1D) et (d) une boîte quantique (0D) [1].

Si on restreint le mouvement des porteurs dans une direction donnée (disons z), ceux-ci seront confinés dans une couche 2D, qu'on appellera un puits quantique. L'énergie sera quantifiée selon la direction de confinement. La densité d'états devient alors une fonction en marche d'escalier :

$$\rho_{2D}(E) \propto \sum_{n_z} \theta[E - (E_g + E_{n_z})], \quad (1.4)$$

où θ est la fonction de Heavyside et E_{n_z} est l'énergie des niveaux discrets n suivant z .

Si le mouvement des porteurs est restreint dans deux directions orthogonales, ceux-ci seront libres de se déplacer en une seule dimension; on parlera alors de structure de type fil quantique. L'énergie est quantifiée selon les deux directions de confinement (y et z par exemple). La densité d'états est alors de la forme suivante :

$$\rho_{1D}(E) \propto \sum_{n_y} \sum_{n_z} \frac{1}{\sqrt{E - (E_g + E_{n_y} + E_{n_z})}}, \quad (1.5)$$

Dans le cas où les porteurs sont confinés selon les trois directions de l'espace, on parlera de boîte quantique 0D. Ce confinement tridimensionnel conduit à une structure de niveaux d'énergie discrets. Les fonctions d'onde associées à ces états électroniques discrets sont analogues aux orbitales atomiques [62,63]. La densité d'états pour une BQ carrée correspond

à une série de fonctions de Dirac :

$$\rho_{0D}(E) \propto \sum_{n_x n_y n_z} \delta[E - (E_g + E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z})], \quad (1.6)$$

Confinement des porteurs

On peut utiliser des hétérostructures semi-conductrices afin d'obtenir du confinement tri-dimensionnel. Le principe consiste à piéger de petites inclusions d'un matériau à faible gap dans une matrice formée par un matériau à plus grand gap [40]. Les porteurs injectés dans une telle structure peuvent alors diffuser et rester piéger dans la région à faible gap. Comme illustré dans la figure 1.2, la boîte quantique permet de créer des états disponibles dans une bande intermédiaire du matériau à grand gap. Dans cette figure, deux niveaux discrets d'énergie, notés $E_{e(h)0}$ (niveau fondamental) et $E_{e(h)1}$ (niveaux excités) pour les électrons (respectivement pour les trous), sont représentés. Le nombre et la position des niveaux d'énergie confinés dans une boîte quantique dépendent du choix du matériau semi-conducteur et du matériau hôte (qui définit la hauteur de barrière de potentiel) ainsi que de la géométrie et la taille de la boîte tel qu'illustré à la figure 1.3. Cette figure montre l'effet de la taille des BQs sur le confinement en énergie des porteurs et sur les niveaux d'énergie dans la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV). Plus la boîte est petite, plus le confinement est fort et donc plus les niveaux d'énergie discrets sont séparés.

1.1.2 Propriétés optiques

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs. Elle consiste à mesurer le signal de luminescence émis suite à une excitation optique du matériau. L'absorption de photons ayant une énergie supérieure à l'énergie du gap du semi-conducteur crée des porteurs de charge (électrons et trous) en excès dans les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur. L'excédent d'énergie cinétique des électrons et trous est rapidement perdu par l'intermédiaire des interactions porteur-phonons. En quelques picosecondes, les porteurs se seront redistribués dans leur bande d'énergie respective : on parle d'abord du mécanisme de thermalisation (interaction porteur-porteur) qui est suivi du mécanisme de refroidissement de ces distributions thermiques (interaction porteur-phonons). Le retour à l'équilibre thermodynamique se produit

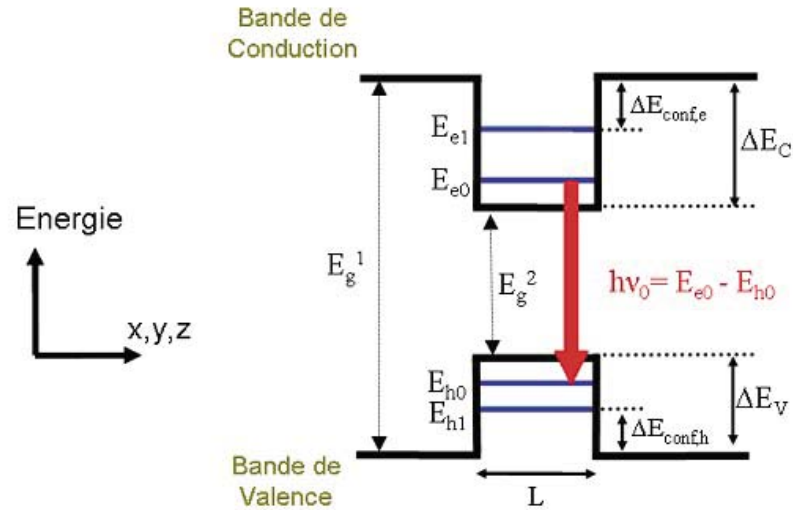


FIGURE 1.2 Diagramme de bande schématisé d'une boîte quantique semi-conductrice de bande interdite directe E_{g2} enterrée dans une matrice de plus grande bande interdite E_{g1} . Les valeurs indiquées sont pour : la largeur du puits (L), les hauteurs de barrière de confinement (ΔE_C et ΔE_V), les énergies de confinement quantique (mesurées par rapport aux extréma de bande) pour les électrons et les trous (E_e et E_h), la fréquence associée à la transition optique de plus basse énergie de la boîte quantique (ν_0) [1].

par divers mécanismes de recombinaison (radiative et non-radiative) des porteurs en excès. La luminescence émise par le semiconducteur excité optiquement correspond à l'ensemble des recombinaisons radiatives (transitions avec émission de photons) des électrons et trous en excès. Dans un spectre de PL on enregistre l'intensité de la lumière émise en fonction de l'énergie des photons. Ce spectre donne des informations sur la densité de porteurs en excès et sur leurs distributions dans les divers niveaux d'énergie de la structure. À cause des mécanismes rapides de thermalisation, de refroidissement puis éventuellement de capture par des impuretés ou des régions à faible gap, la spectroscopie de PL en régime continu nous renseigne surtout sur les énergies de transitions permises de plus basses énergies. Dans le cas des BQs, les paires électron-trou peuvent être créés soit directement dans les BQs ou bien dans les barrières. Comme dans le cas du semi-conducteur 3D, une relaxation rapide des porteurs se produit, par l'interaction des interactions porteur-porteur puis porteur-phonons, vers les niveaux de plus basses énergies. Ainsi, la recombinaison s'effectue principalement à partir des états énergétiques les plus bas. Le remplissage des états de plus

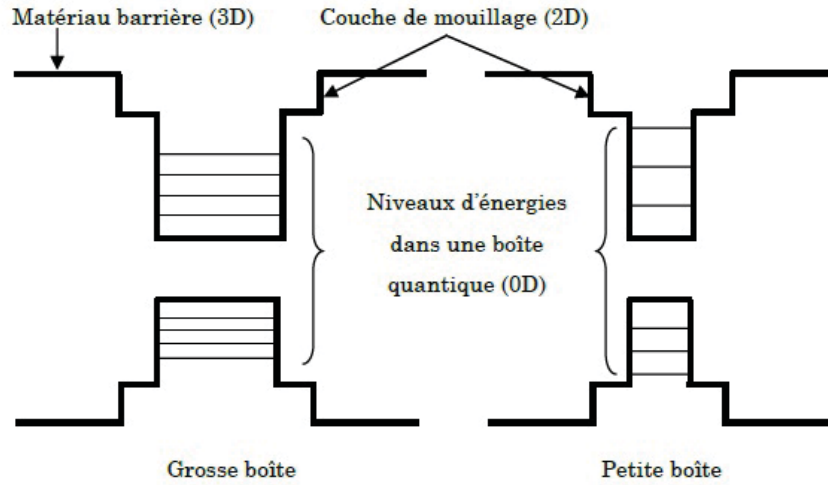


FIGURE 1.3 Niveaux d'énergie dans les boîtes quantiques [2].

basses énergies peut donner accès à l'observation de transitions à plus hautes énergies (ceux associées aux états excités des BQs). Ainsi une augmentation de la puissance d'excitation permet d'observer un plus grand nombre de bandes d'émission qu'on peut associer à des transitions entre états confinés excités de la BQ.

Plusieurs informations peuvent être tirées des spectres de photoluminescence. Les positions des raies d'émission sont reliées à l'énergie de gap du semi-conducteur ainsi qu'aux dimensions caractéristiques des BQs. Les intensités des différentes raies d'émission dépendent de divers facteurs tels la température, l'importance relative des canaux de recombinaisons radiative et non-radiative, les propriétés de transport des photoporteurs dans la structure ainsi que du degré de remplissage des états de basses énergies. Les largeurs de raies d'émission dépendent également de divers facteurs dont les distributions en taille et en composition des BQs [64–69]. Mentionnons aussi que l'observation des bandes d'émission liées aux états excités de la BQ permet de déterminer les séparations inter-niveaux (ΔE_i^e et ΔE_i^{hh} , par exemple), en présumant connues les discontinuités de bande ΔE_C et ΔE_V . Cette séparation inter-niveau est liée au degré de confinement des porteurs dans la BQ [70, 71].

À titre d'exemple, la figure 1.4 montre un spectre de photoluminescence de BQs d'InAs dans une matrice de GaAs. On distingue trois raies d'émission provenant de la recombinaison radiative des porteurs dans les BQs, dans la couche 2D d'InAs (dite couche de mouillage) sur laquelle pousse les boîtes, et dans le volume du GaAs. La capture des porteurs par les boîtes quantiques se traduit par une raie d'émission plus intense que celles correspondant

aux recombinaisons dans les autres régions de la structure (GaAs et couche de mouillage). Comme les photoporteurs sont injectés principalement dans le volume du GaAs, les intensités relatives de ces raies d'émission vont dépendre des propriétés de transport des charges dans la structure et de l'efficacité de capture par la CM et les BQs.

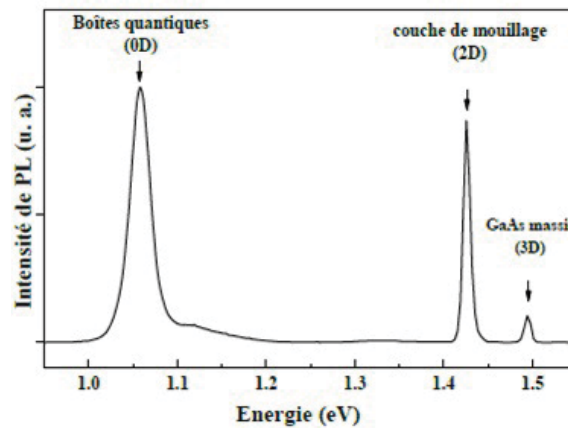


FIGURE 1.4 Spectre de luminescence d'une structure à boîtes quantiques InAs/GaAs à basse température [2].

1.2 Croissance auto-organisée des BQs InAs/GaAs

1.2.1 Croissance Stranski-Krastanov

À l'heure actuelle, la méthode la plus répandue de croissance des boîtes quantiques auto-assemblées est la croissance selon le mode Stranski-Krastanov (figure 1.5). Ce mode de croissance a été proposé en 1939 par I. N. Stranski et L. Krastanov [72] et réalisé pour la première fois en 1985 [73]. Le principe consiste à faire croître un matériau en désaccord de maille par rapport au substrat. Pour le système d'InAs/GaAs, où le désaccord de maille est de 7%, les atomes d'InAs déposés par épitaxie s'adaptent d'abord au paramètre de maille de substrat. Ceci entraîne l'apparition d'une contrainte élastique. Après une épaisseur dite critique, variant entre 1.5 et 1.7 monocouches (MC) pour le système d'InAs/GaAs, les contraintes volumiques se relaxent élastiquement et une transition 2D-3D s'opère. Des îlots quantiques tridimensionnels croissent sur une couche 2D qu'on appelle couche de mouillage.

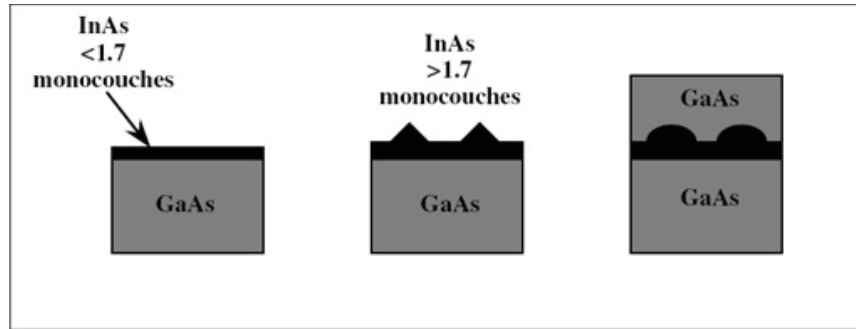


FIGURE 1.5 Croissance Stranski-Krastanov [3].

La nucléation de ces îlots permet donc de minimiser l'énergie élastique du système, mais augmente son énergie de surface. Les îlots 3D se disposent aléatoirement sur la couche de mouillage d'InAs avec une certaine dispersion. La forme, la taille et la densité de ces îlots dépendent, entre autres, du désaccord de maille, de la quantité de matière déposée ainsi que de la longueur de diffusion des atomes adsorbés (adatomes) à la surface. Ces paramètres sont contrôlés par la température du substrat et par le taux de croissance. Typiquement, les îlots sont caractérisés par une hauteur de 5 nm, un diamètre de quelques dizaines de nm et une dispersion en taille d'environ 10%. Leur densité est typiquement entre 10^8 et 10^{11} cm^{-2} .

Une fois les îlots formés, ils sont ensuite recouverts par le GaAs. Ceci conduit à la formation de véritables BQs, car il y a confinement vertical des porteurs. Cette étape, dite d'encapsulation, affecte profondément la forme des îlots ainsi que leur composition [74, 75]. Des images faites par la microscopie à effet tunnel (STM), réalisées après couverture par GaAs, montrent la modification de la forme des îlots après encapsulation [76, 77]. La composition des îlots est perturbée par la diffusion des atomes de gallium dans les îlots. Cela aboutit à une fluctuation de composition des îlots. Le cœur des îlots resterait en InAs mais les bords sont plutôt constitués d'un alliage ternaire InGaAs [75].

Pour un meilleur contrôle de la taille et de la densité des BQs, les paramètres de croissance doivent être bien maîtrisés, vu leur impact direct sur les propriétés morphologiques ainsi que sur les propriétés optiques des BQs [64, 78–81].

1. La température de croissance (T_c) : un paramètre très important à contrôler puisque la mobilité des adatomes sur la surface de l'échantillon est assurée par une diffusion activée thermiquement. À haute température de croissance, la longueur de diffusion des adatomes est plus importante conduisant à des BQs de grande taille mais en

nombre restreint (plus faible densité de BQs/cm²).

2. Le taux de croissance : ce paramètre est aussi lié aux débits des gaz et à la pression dans la chambre du réacteur. L'effet d'une augmentation du taux de croissance se traduit généralement par une longueur de diffusion des adatoms plus faible, ce qui donne lieu à de fortes densités de petites BQs.
3. L'interruption de croissance : un plus grand contrôle sur les dimensions et la forme des BQs peut être obtenu via l'ajout d'une étape d'interruption de croissance sous diverses conditions de flux de gaz et de température du substrat. Cette étape est généralement effectuée après la croissance des îlots mais avant leur encapsulation. Ce procédé laisse le temps aux îlots de bien se former ou de se modifier de façon contrôlée, ce qui améliore leur uniformité en taille et en forme.

Généralement, on dit qu'une boîte est quantique si ses états discrets d'énergie sont séparés par une énergie beaucoup plus petite que l'énergie thermique kT (égale à 25 meV à 300 K) [67]. L'énergie de confinement ainsi que la séparation entre les niveaux discrets d'énergie varient avec la taille et la forme de boîte. Pour des BQs d'InAs/GaAs de type lentille obtenue par la croissance SK, l'énergie de confinement est de l'ordre de 150 meV et la séparation entre états confinés d'électrons est d'environ 40 meV [82–84].

1.2.2 Homogénéités des BQs

Dans tout système réel, et peu importe la technique de croissance utilisée, une certaine dispersion en taille, forme, composition, et/ou contraintes dans l'ensemble des BQs est inévitable due au déplacement aléatoire des atomes à la surface. La fonction de la densité d'états en énergie d'un ensemble de BQs inhomogènes est décrite par une gaussienne (voir figure 1.6).

Cette inhomogénéité en taille et en composition des BQs se traduit par un élargissement du spectre d'émission [64–69]. L'élargissement inhomogène du spectre est caractérisé par la largeur à mi-hauteur de la gaussienne (FWHM). Les largeurs de raie typiques d'un ensemble de BQs de semiconducteurs III-V sont comprises entre 30 et 70 meV.

Plusieurs techniques de croissance comme l'indium-flush et l'interdiffusion ont été utilisées pour améliorer l'homogénéité en taille et en composition des BQs [41, 85, 86].

Les plus faibles largeurs de raies d'émission obtenues à basse température pour les BQs d'InAs/GaAs émettant autour de 1000 nm sont de l'ordre de 19 à 25 meV [64–66]. Ces

largeurs de raies correspondent à des fluctuations de taille des BQs d'environ 10% sur l'ensemble de l'échantillon [87].

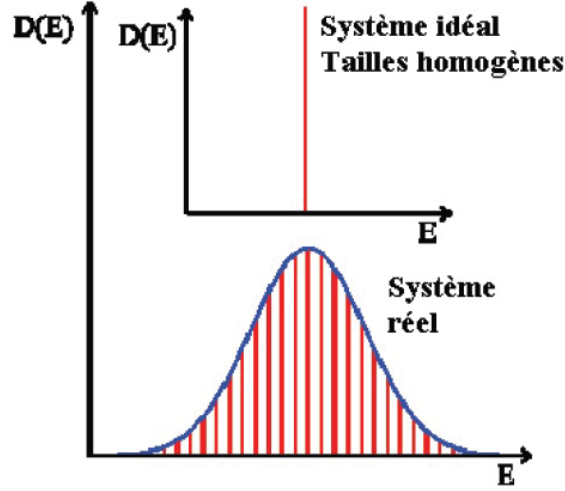


FIGURE 1.6 Densité d'états d'un système idéal et d'un système réel [4].

1.3 Contrôle de contrainte dans les multicouches de BQs

1.3.1 Contrainte dans les multicouches de BQs

Tel que mentionné précédemment, la densité de BQs dépend fortement des conditions de croissance. Une grande densité de BQs peut être assurée en utilisant un empilement vertical de plusieurs plans de BQs. Cependant la croissance des multicouches de BQs provoque une accumulation de la contrainte interne dans la structure. Après un certain nombre de couches de BQs, la contrainte se relaxe plastiquement par la formation de défauts et dislocations dans la structure. Afin d'éviter la relaxation, l'énergie élastique totale, E_{total} , de la structure ne doit pas dépasser une valeur critique. La relation entre l'énergie élastique totale, le nombre d'empilement, N_{stacks} et la contrainte moyenne est donnée par [88] :

$$E_{total} \propto N_{stacks} \cdot \langle \epsilon_{\perp} \rangle^2 \cdot t, \quad (1.7)$$

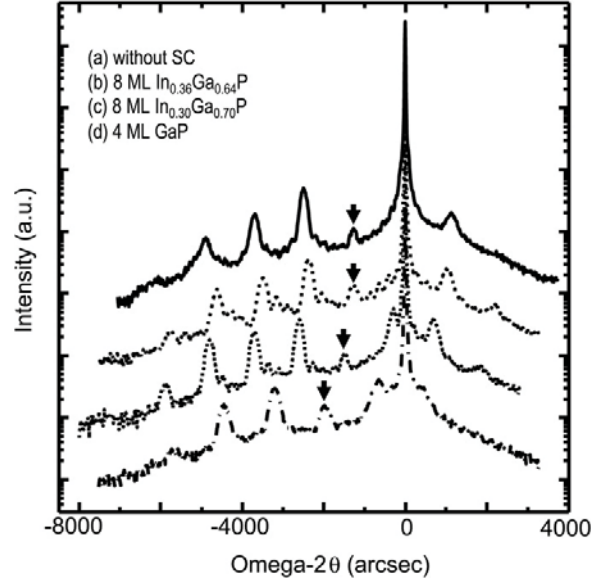


FIGURE 1.7 Spectres XRD pour une structure à 5 multicouches de BQs (a) sans couche de compensation de contrainte, (b) 8 MC de $In_{0.36}Ga_{0.64}P$, (c) 8 MC de $In_{0.30}Ga_{0.70}P$ et (d) 4 MC de GaP [5].

avec $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$ la contrainte moyenne perpendiculaire aux couches et t l'épaisseur des couches d'espacement entre les différents plans de BQs. La contrainte de l' $i^{\text{ième}}$ couche dans un empilement est donnée par (le substrat est le GaAs) [5] :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{a_i - a_{GaAs}}{a_{GaAs}}, \quad (1.8)$$

avec a_i le paramètre de maille de cette couche. Donc la contrainte moyenne est :

$$\langle \epsilon_{\perp} \rangle = \frac{\sum_i (\epsilon_{\perp})_i \cdot t_i}{\sum_i t_i}, \quad (1.9)$$

La valeur de la contrainte moyenne peut être obtenue à partir des spectres de diffraction des rayons-X (XRD) (voir figure 1.7). L'équation suivante est utilisée [89] :

$$\langle \epsilon_{\perp} \rangle = \frac{\sin \theta_B}{\sin(\theta_B + \Delta\theta)} - 1, \quad (1.10)$$

où θ_B est l'angle de Bragg du substrat de GaAs, $\Delta\theta$ est la séparation entre le premier pic du superréseau des BQs d'InAs désigné par les flèches et le pic de GaAs. Une diminution de la contrainte moyenne dans les structures à multicouches de BQs a été montrée par cette

figure, en utilisant une technique de compensation de contrainte.

La technique de compensation de contrainte et la technique de l'indium-flush ont été élaborées afin de surmonter les problèmes d'accumulation de contrainte compressive et de relaxation plastique de contrainte et de formation des défauts.

1.3.2 Méthodes de contrôle de contrainte

Compensation de contrainte

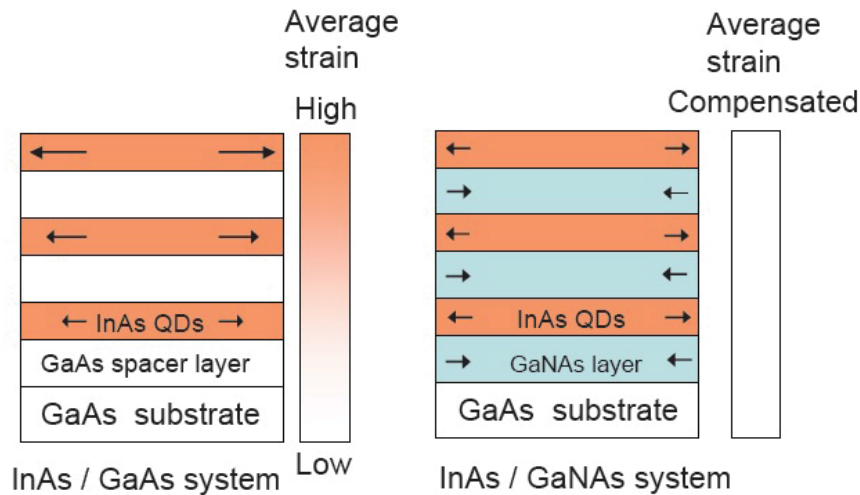


FIGURE 1.8 Concept schématique de la technique de compensation de contrainte dans un empilement de BQs auto-assemblées [6].

Le principe de cette technique pour un système de BQs d'InAs/GaAs est montré à la figure 1.8. Le désaccord de maille entre l'InAs (paramètre de maille de 6.0583 \AA) et le GaAs (paramètre de maille 5.65325 \AA) crée une contrainte en compression. Pour la structure à gauche, les différents plans de BQs sont séparés par des couches de GaAs. Ayant le même paramètre de maille que celle du substrat, ces couches d'espacement ne sont pas en mesure de compenser totalement la contrainte. Cette contrainte résiduelle affecte la formation des BQs de la couche suivante par l'attraction des atomes dans des zones particulières de la surface où l'énergie est plus faible sous l'effet du champ de contrainte [90, 91]. Cette contrainte s'accumule en ajoutant des plans de BQs. Après un certain nombre d'empilements, la contrainte se relaxe par la formation des dislocations. Pour compenser la contrainte produite par les BQs d'InAs, il faut utiliser des couches d'espacement ayant un paramètre de maille

adaptée. Dans la structure à droite, le paramètre de maille du GaNAs peut être ajusté pour être plus faible que celle du GaAs. Donc la contrainte associée à l'insertion de plans de BQs est compensée par l'insertion de couche de GaNAs.

La figure 1.9 montre les images AFM, d'une surface de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, effectuées sur le dessus de deux structures à 10 empilements de BQs InAs/GaAs avec (a) et sans (b) couche de compensation de contrainte (GaP) [7]. Une amélioration de la qualité structurale de l'empilement est montrée en utilisant des couches de compensation de contrainte. Sans couche de compensation de contrainte, l'échantillon montre une grande ondulation de surface, des amas de BQs et des taches sombres qui peuvent être associées à des structures "volcano-like" s'étendant jusqu'à la surface [92]. Alors qu'avec compensation de contrainte, les BQs sont très uniformes (9 nm de hauteur, 50 nm de diamètre). Cette amélioration morphologique de l'empilement mène aussi à une amélioration des propriétés optiques de ces structures [7].

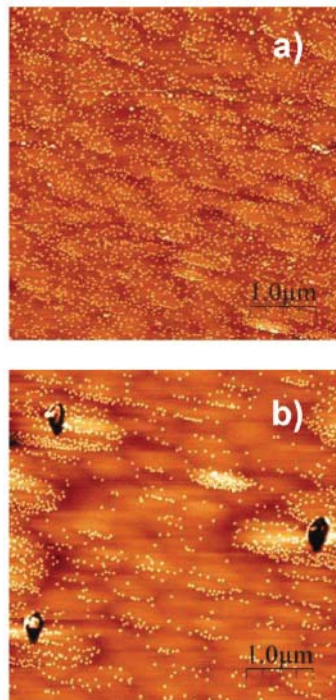


FIGURE 1.9 Images AFM $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de 10 empilements de BQs d'InAs/GaAs a) avec et b) sans compensation de contrainte (GaP) [7].

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme couches de compensation de contrainte dans le système de BQs d'InAs/GaAs tels que le GaNAs, GaP, InGaP [5–7, 31, 32, 58, 89, 93–98].

Technique de l'indium-flush

C'est une technique de contrôle *in situ* de la hauteur et de la taille des BQs dont le principe est montré à la figure 1.10 [99–101]. L'indium-flush se fait en trois étapes. Une fois les îlots d'InAs formés, une couche mince de GaAs est déposée à la même température de croissance que les îlots pour prévenir la désorption des adatoms d'indium. L'épaisseur de la couche de GaAs est choisie de façon à couvrir partiellement les îlots. Un recuit à plus haute température est ensuite appliqué, sous flux d'arsine (AsH_3). L'évaporation des adatoms d'indium produite par la haute température permet d'enlever la partie non couverte de l'îlot. Cela permet d'obtenir des îlots avec une faible hauteur définie par l'épaisseur de cap de GaAs. Finalement, le procédé de formation de BQs est ensuite réalisé en recouvrant totalement les îlots par du GaAs. L'effet d'élimination de la contrainte par la technique d'indium-flush est montré à la figure 1.11.

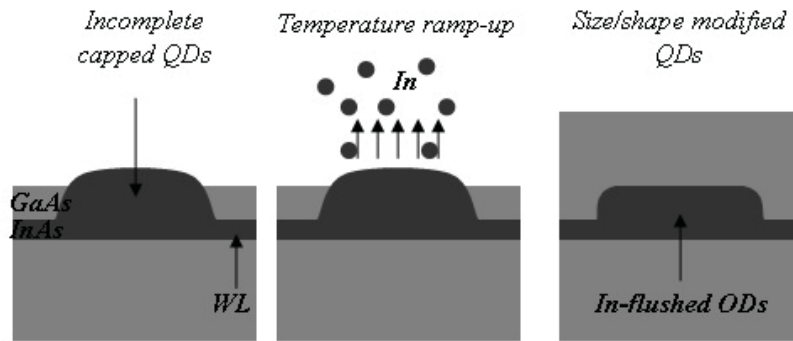


FIGURE 1.10 Concept schématique de la technique d'indium-flush des BQs d'InAs/GaAs auto-assemblées [8].

Sachant qu'une certaine fluctuation en taille de BQs est inévitable, une optimisation des conditions de croissance ne peut pas prévenir l'apparition des îlots incohérents (dont la hauteur est supérieure à 15 nm) avec une faible densité (10^8 cm^{-2}). La figure 1.11 (a) montre un empilement de BQs crû par la méthode conventionnelle qui consiste à croître les BQs et les couches d'espacement de GaAs à la même température. Les îlots incohérents affecteront la croissance des prochains plans de BQs. En effet, le champ de contrainte créé au-dessus des grands îlots attire les adatoms d'indium du plan suivant. Ces îlots incohérents augmentent en taille lorsqu'on ajoute des plans de BQs. Après un certain nombre de plans de BQs, la contrainte va se relaxer par l'apparition de dislocations et défauts structuraux. La figure 1.11 (b) montre un empilement de BQs crû par la technique d'indium-flush. Ce

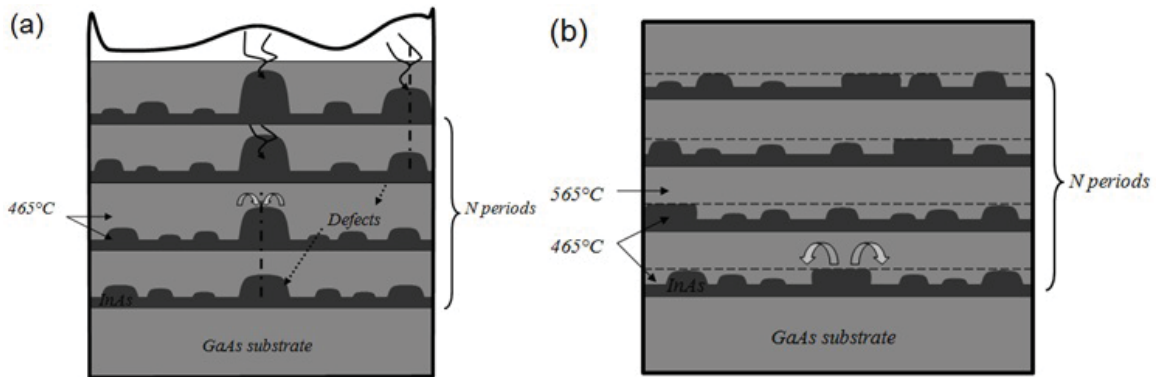


FIGURE 1.11 Morphologie schématique d'îlots InAs dans une matrice de GaAs, pour un empilement de N plans InAs/GaAs crû de façon standard (a) ou en utilisant une technique d'indium-flush (b) [8].

procédé a pour but d'enlever (ou d'évaporer) une partie des îlots incohérents et ainsi d'éliminer l'effet de leur champ de contrainte sur la cinétique de croissance des couches supérieures dans l'empilement. Donc, la nucléation des BQs dans chaque plan sera indépendante des plans précédents.

La figure 1.12 montre des images faites par la microscopie électronique en transmission (TEM) de deux structures à 30 empilements de BQs InAs/GaAs obtenues avec (a) et sans (b) la technique d'indium flush [9]. Avec la technique d'indium flush, les BQs d'InAs ont une densité similaire dans chaque couche sans défauts observés. Cependant, sans indium-flush, la structure montre des dislocations qui sont formées à partir de la 5^{ème} couche de BQs. Celles-ci traversent totalement la structure multicouche. L'apparition de dislocations est accompagnée par une diminution de la densité de BQs et par une augmentation de leur distribution en taille. L'ajout d'une étape d'indium flush après chaque plan de BQs élimine la formation des dislocations dans la structure. Cette amélioration de la qualité structurale provoque aussi une amélioration des propriétés optiques de la structure [9].

Cette technique peut être utilisée pour améliorer la qualité cristalline de ces structures à multicouches de BQs. Plusieurs études ont été effectuées pour montrer l'amélioration de la qualité cristalline d'un empilement de BQs en utilisant la technique de l'indium-flush [9, 102–106].

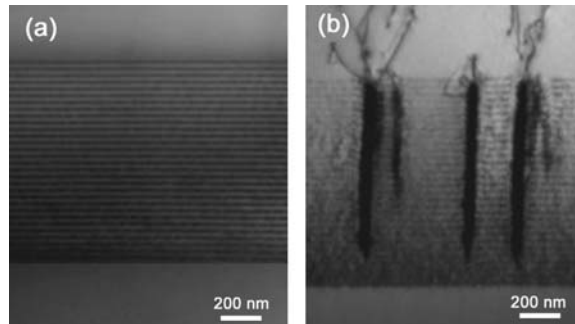


FIGURE 1.12 Images TEM (vue transversale) des structures de cellules solaires à 30-empilements d'InAs/GaAs (a) avec et (b) sans technique d'indium-flush. La direction de croissance est dans la direction verticale pour les deux images [9].

1.4 Applications : Dispositifs optoélectroniques

Dès leur découverte à la fin des années 80, les BQs auto-assemblées crues en mode de croissance SK ont attiré l'attention due à leurs nombreuses perspectives d'applications. Les propriétés physiques remarquables de ces nanostructures découlent de leur spectre d'états énergétiques discrets. Le potentiel d'applications de ces nanostructures tient également au fait qu'elles peuvent aisément être intégrées à des dispositifs micro ou optoélectroniques et qu'un fort degré de confinement des porteurs assure une bonne stabilité en température des performances de ces dispositifs. Des structures à BQs auto-assemblées peuvent avantageusement (voir caractéristiques améliorées à la section suivante) remplacer des structures à puits quantiques (PQs) 2D utilisés présentement comme zone active de plusieurs dispositifs optoélectroniques. Deux applications importantes sont décrites dans cette section : le laser à BQs et les photodétecteurs à BQs. Le chapitre suivant portera plus spécifiquement sur les applications aux cellules photovoltaïques.

1.4.1 Laser à BQs

L'utilisation de nanostructures 3D (ou boîtes quantiques) pour des applications laser à semiconducteur a été proposé par Arakawa et Sakaki, en 1982 [61]. Pour ce genre d'applications, les BQs montrent de nombreux avantages par rapport aux puits quantiques et aux fils quantiques :

1. Le gain optique est plus élevé : la densité d'états étant de type fonctions de Dirac, les

porteurs sont concentrés sur des gammes d'énergie plus étroites.

2. Le courant de seuil laser est abaissé : si on contrôle bien le confinement du mode optique dans la structure, le gain optique plus élevé permet d'établir plus facilement une l'inversion de population des porteurs entre les états laser.
3. Le gain laser est plus stable en température : dans des conditions où la différence entre les états énergétiques est bien supérieure à l'énergie thermique.

Présentement, une densité de courant de seuil plus basse que 13 A.cm^{-2} , à la température ambiante, a pu être atteinte avec des sources laser à BQs émettant à $1.3 \mu\text{m}$ [107].

Pour améliorer la performance de ces sources laser à BQs, il faut bien maîtriser la croissance cristalline de la structure globale du dispositif. Cependant, le contrôle de la distribution en taille des BQs demeure une préoccupation importante pour les épitaxieurs. Cette inhomogénéité en taille entraîne un élargissement des raies d'émission provenant d'un ensemble de BQs, qui peut être décrit à l'aide d'une fonction gaussienne. C'est pour cela que le développement de techniques de croissance permettant d'améliorer l'homogénéité en taille des BQs reste toujours un sujet de recherche d'intérêt pour de nombreuses équipes.

1.4.2 Photodétecteurs infrarouges

L'insertion des BQs dans la zone active des photodétecteurs infrarouges au lieu des PQs 2D a attiré beaucoup d'attention [42, 108, 109]. Les avantages des photodétecteurs infrarouges à BQs par rapport à ceux à PQs sont :

1. L'absorption peut avoir lieu en incidence-normale. Dans le cas des photodétecteurs infrarouges à PQs, les règles de sélection sont telles que seules les transitions optiques avec un vecteur de polarisation de la lumière orienté perpendiculairement à la direction de croissance sont permises [110].
2. Un faible courant d'obscurité est prévu dans le cas d'un fort confinement quantique 3D de la fonction d'onde électronique [111].
3. Un plus long temps de relaxation de l'énergie des photoporteurs entre les niveaux confinés de la BQ est attendu à cause du phénomène de "phonon bottleneck" : règle de conservation énergie-momentum restrictive dans le cas des BQs. Les porteurs générés dans les barrières de la structure ont donc moins de chance de se recombiner radiativement dans les BQs.

4. Un fonctionnement à plus haute température est prévu dû au faible courant d'obscurité et au temps de relaxation intra-BQ plus long.

Actuellement, des détectivités de l'ordre de $10^{10} \text{ cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ à 40 K ont été obtenues pour des photodétecteurs infrarouges à BQs dans la gamme 10-21 μm [112, 113]. Une détectivité de $2.4 \cdot 10^8 \text{ cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ à 250 K a été obtenue dans la gamme 5-7 μm [114]. Comme pour les applications lasers, la distribution en taille des BQs crues en mode SK affecte la performance des photodétecteurs à BQs puisque que le coefficient d'absorption est inversement proportionnel à la largeur de la raie des BQs [115]. Le couplage vertical entre les plans des BQs peut être utilisé pour améliorer leur homogénéité. Cependant, ce couplage peut aussi augmenter le courant d'obscurité du dispositif, étant donné que les porteurs peuvent passer plus facilement à travers les couches adjacentes des BQs par effet tunnel.

1.5 Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques propriétés de base des BQs auto-assemblées ainsi que leur méthode de fabrication. Deux techniques d'amélioration de la qualité cristalline des multicouches de BQs ont été décrites : 1) une technique visant à compenser les contraintes présentes dans la structure par l'ajout de couches intermédiaires ou 2) une technique visant à évacuer des défauts structuraux néfastes via l'évaporation de matière d'InAs partiellement encapsulé ("indium-flush"). Nous avons aussi présenté dans ce chapitre quelques exemples d'application des BQs auto-assemblées dans les dispositifs optoélectroniques.

Chapitre 2

Boîtes quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaïques

Comme nous avons montré dans le chapitre précédent, les propriétés exceptionnelles des BQs sont d'un grand intérêt pour le domaine de l'optoélectronique. L'objectif de ce chapitre portera sur l'intérêt des BQs pour des applications photovoltaïques. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque sera tout d'abord détaillé. Les différentes technologies photovoltaïques seront évoquées. Une attention particulière sera consacrée à la technologie des cellules 3Js. On décrira leurs limites d'efficacité ainsi que les approches utilisées pour améliorer leur efficacité de conversion lumière - puissance électrique produite. L'approche de l'utilisation des BQs pour surmonter les limites des performances des cellules solaires et l'état de l'art des cellules à BQs seront détaillés. Finalement, un positionnement de ce travail par rapport à cet état de l'art sera exposé en soulignant notamment l'intérêt de la technique de croissance par jets chimiques (CBE) pour les applications photovoltaïques.

2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

2.1.1 Rayonnement solaire

Le soleil constitue la plus importante source d'énergie dans le monde. Dans l'espace, hors de l'atmosphère terrestre, l'énergie totale transportée par le rayonnement solaire sur une distance soleil-terre est de l'ordre de 1350 W/m^2 (AM0) (voir figure 2.1). Cette énergie s'étale de l'ultraviolet ($0.2 \mu\text{m}$) à l'infrarouge lointain ($2.5 \mu\text{m}$). À la surface de la terre, le spectre solaire subit une atténuation et n'est plus alors le même que dans l'espace. Ce changement de spectre solaire est dû aux phénomènes d'absorption et de diffusion dans les gaz, l'eau et la poussière de l'atmosphère. En effet, des gaz tels que l'ozone (O_3), la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2) absorbent certaines bandes spécifiques de fréquence (notamment dans l'IR). La diffusion par les molécules et les poussières contenues dans l'atmosphère conduit à une absorption relativement répartie sur tout le spectre solaire visible. D'autre part, les conditions climatiques et la latitude du lieu d'observation influencent aussi le spectre solaire transmis à travers cette atmosphère.

La notion d'Air-Masse (AM) a été créée afin de comparer les performances de cellules solaires universellement et de caractériser le spectre solaire en terme d'énergie émise (Figure 2.1). L'air Masse mesure la puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith. On note par :

- **AM0** : L'irradiance hors atmosphère. Elle permet la prédiction de comportement des

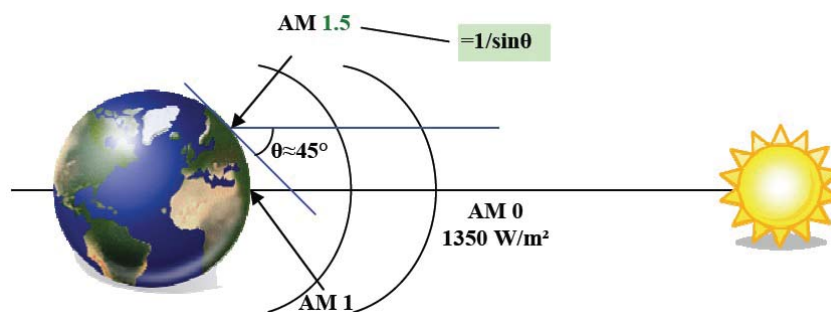


FIGURE 2.1 Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM [10].

cellules pour des applications spatiales, $P \approx 1350 \text{ W/m}^2$.

- **AM1** : L'irradiance directe reçue sur le sol à $\theta = 0^\circ$ (AM=1). Dans ce cas le soleil est au zénith du lieu d'observation, $P \approx 1000 \text{ W/m}^2$.
- **AM1.5** : C'est le spectre le plus étudié où l'irradiance reçue sur le sol est à 45° . Deux spectres peuvent être distingués : AM1.5D désigne le rayonnement direct reçu sur le sol avec $P \approx 833 \text{ W/m}^2$. AM1.5G représente le rayonnement global reçu sur la terre avec $P \approx 1000 \text{ W/m}^2$, il tient compte du rayonnement direct et diffus.

La figure 2.2 montre les spectres solaires dans ces trois cas.

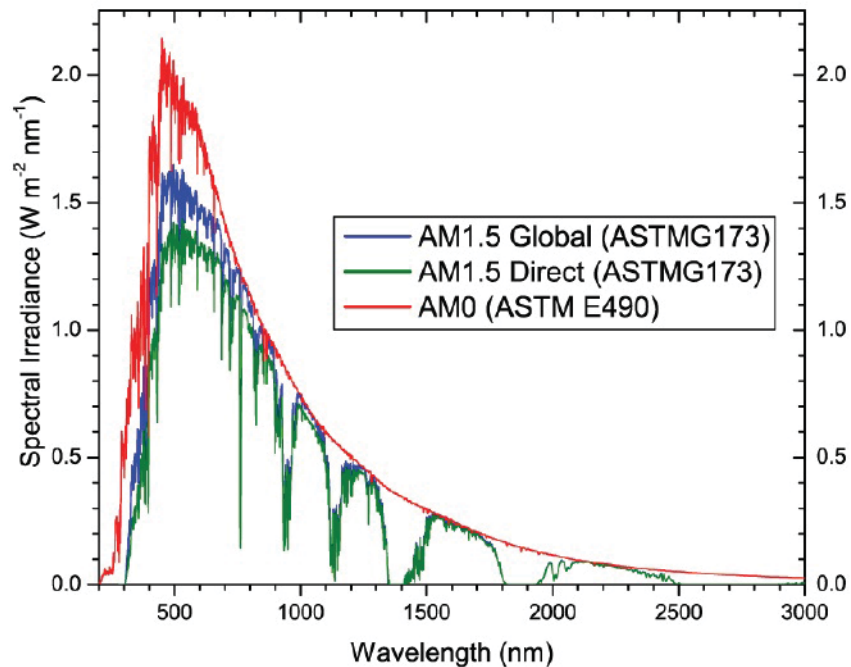


FIGURE 2.2 Spectres solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM.
Source NREL solar spectrum.

2.1.2 Conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 [116] : Il a observé que certains matériaux pouvaient produire une petite quantité d'électricité sous l'effet de la lumière. En 1954, les laboratoires de Bell ont commencé l'application pratique

de l'effet photoélectrique en développant la première cellule photovoltaïque en silicium d'un rendement de 4.5% [117].

Interaction rayonnement/matière

Un photon peut être absorbé par un semi-conducteur. Cette excitation permet à un électron de passer d'une bande, dite de valence, vers une bande d'énergie supérieure, dite de conduction. Le comportement d'ensemble des $N-1$ électrons de la bande de valence peut être décrit comme celui associé à une particule unique de charge opposée, soit un trou. La figure 2.3 explique ce mécanisme de génération de porteurs de charge libre dans un semi-conducteur suite à l'absorption d'un photon.

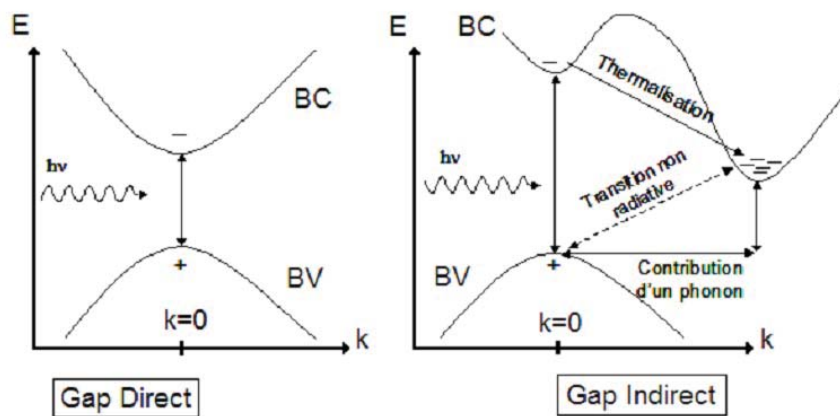


FIGURE 2.3 Transitions électroniques pour un gap direct et un gap indirect [11].

L'énergie de gap E_g séparant la bande de valence et la bande de conduction représente une caractéristique fondamentale du semi-conducteur. À l'équilibre les électrons sont situés dans la BV. Une excitation par des photons ayant une énergie supérieure à E_g crée donc des paires électron-trou. Le transfert d'énergie entre le photon et l'électron respecte les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Puisque la quantité de mouvement des photons est faible, les transitions optiques sont quasi-verticales dans l'espace des \mathbf{k} (**espace réciproque**).

La figure 2.3, de gauche, montre le cas d'un semi-conducteur à gap direct, tel que le GaAs. Pour les semi-conducteurs à gap indirect tel que le Si (figure de droite), des transitions directes dans l'espace des \mathbf{k} peuvent survenir si l'énergie des photons est suffisamment grande ($E \geq 1.8\text{eV}$). Toutefois pour des photons de plus faibles énergies, les transitions

optiques doivent faire intervenir une autre particule (tel le phonon optique) afin de conserver la quantité de mouvement. Cette interaction à trois corps (photon, électron et phonon) est nécessairement moins probable que l'interaction électron-photon.

Après excitation optique, les photoporteurs relaxent rapidement (200 fs à quelques ps) leur énergie cinétique en excès via l'émission de phonons optiques puis acoustiques. Le retour à l'équilibre s'effectue ensuite via divers mécanismes de recombinaison électron-trou. Pour un semi-conducteur à gap direct, le mécanisme de recombinaison dominant est souvent radiatif (émission d'un photon) : ce mécanisme est régi par les mêmes règles de sélection que l'absorption optique. Pour les semi-conducteurs à gap indirect, le taux de recombinaison radiatif est diminué par la nécessité d'interaction avec une particule supplémentaire (le ou les phonons possédant la bonne quantité de mouvement). Ainsi pour ce type de semi-conducteur, des mécanismes de recombinaison non radiative sont généralement dominants. Ceux-ci peuvent impliquer par exemple la capture puis la recombinaison électrons-trous assistée par l'émission de phonons localisés près de défauts ponctuels dans la structure de ce semi-conducteur.

Jonction P-N : base de la cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est basée sur un matériau dopé n et un matériau dopé p. Quand ces deux types de matériaux sont mis en contact, le potentiel chimique produit par le gradient de concentration dû au dopage crée une diffusion des électrons du matériau n vers le matériau p en laissant une zone chargée positivement et des trous du matériau p vers le matériau n en créant une zone chargée négativement. Ce transfert de charge donne lieu à la création d'une zone de charge d'espace (ZCE), dans laquelle règne un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs. Un potentiel d'énergie électrique est ainsi créé. Un équilibre dit électrochimique se produit lorsque le gradient chimique sera compensé par le gradient électrique. Une différence de potentiel ϕ apparaît et le niveau de Fermi devient constant à travers toute la structure. Le diagramme de bandes d'une telle jonction P-N à l'équilibre est illustré à la figure 2.4.

L'alignement des niveaux de Fermi E_{Fn} et E_{Fp} de part et d'autre de la jonction se traduit par l'apparition d'une barrière d'énergie ΔE entre les extrema de bande (conduction et valence). Cette barrière est reliée à la position du Fermi avant contact, donc au niveau de dopage de

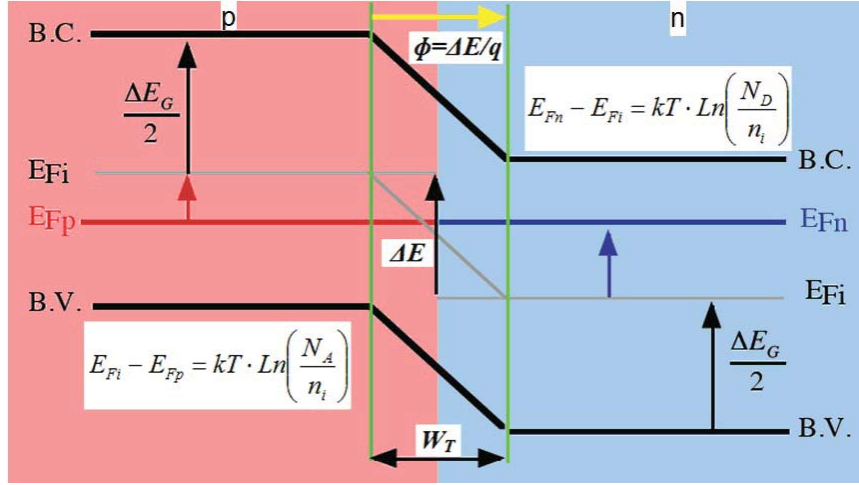


FIGURE 2.4 Schéma des bandes de la jonction PN à l'équilibre électrochimique. Noter que q est égale à la charge élémentaire e .

http://philippe.roux.7.perso.neuf.fr/Resources/Semi_cond.pdf.

part et d'autre de la jonction.

$$\Delta E = (E_{Fi} - E_{Fp}) + (E_{Fn} - E_{Fi}) = kT \cdot \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right), \quad (2.1)$$

avec N_D et N_A sont les densités d'accepteurs et donneurs ionisés, respectivement.

$$N_D = N_C \exp\left(-\frac{(E_C - E_{Fn})}{kT}\right) \quad ; \quad N_A = N_V \exp\left(-\frac{(E_{Fp} - E_V)}{kT}\right), \quad (2.2)$$

avec N_C et N_V sont les densités des états et E_C et E_V l'énergie la plus faible et l'énergie la plus haute dans la bande de conduction et dans la bande de valence, respectivement. Le potentiel de contact au niveau ϕ de la jonction est donné par :

$$\phi = \frac{\Delta E}{e} = \phi_T \cdot \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right), \quad (2.3)$$

avec

$$\phi_T = \frac{kT}{e}, \quad (2.4)$$

où k est la constante de Boltzmann, T est la température dans la jonction et e la charge élémentaire.

La figure 2.5 montre les répartitions des charges, du champ électrique et du potentiel dans la

région de déplétion de la jonction P-N, dans le cas d'une jonction dite à dopage abrupt.

La répartition de charge volumique est donnée par :

$$\rho(x) = \begin{cases} -eN_A & -W_A \leq x < 0 \\ eN_D & 0 \leq x \leq W_D \end{cases}, \quad (2.5)$$

avec

$$W_A = \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \phi} \quad (2.6)$$

$$W_D = \frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \phi} \quad (2.7)$$

Le potentiel $\phi(x)$ et le champ électrique $E(x)$ s'expriment en fonction de la densité de charges $\rho(x)$ par :

Loi de Gauss :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (2.8)$$

L'expression du champ :

$$E(x) = -\frac{d\phi(x)}{dx} \quad (2.9)$$

Le champ électrique est donc donné par :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \begin{cases} \frac{-eN_A}{\varepsilon} & -W_A \leq x < 0 \\ \frac{eN_D}{\varepsilon} & 0 \leq x \leq W_D \end{cases}, \quad (2.10)$$

Ainsi,

$$E(x) = \begin{cases} \frac{-eN_A}{\varepsilon}(x + W_A) & -W_A \leq x < 0 \\ \frac{eN_D}{\varepsilon}(x - W_D) & 0 \leq x \leq W_D \end{cases}, \quad (2.11)$$

De plus la neutralité électrique globale du barreau impose la relation :

$$N_A \cdot W_A = N_D \cdot W_D \quad (2.12)$$

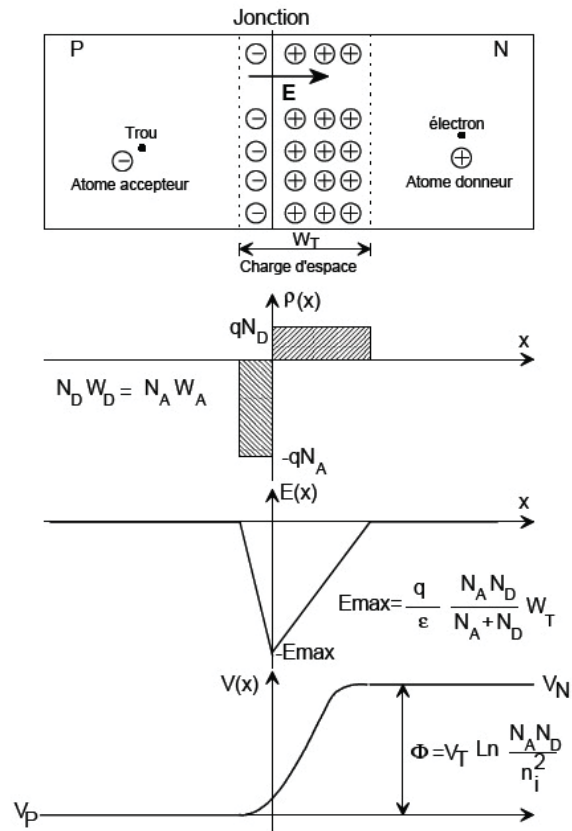


FIGURE 2.5 Représentation d'une jonction PN à l'équilibre thermodynamique [12]. Noter que q est égale à la charge élémentaire e .

La largeur de la zone de déplétion est donnée par :

$$W_T = W_A + W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) \phi} \quad (2.13)$$

Jonction P-I-N La différence entre la jonction P-I-N et la jonction P-N est l'ajout d'un matériau intrinsèque entre le côté dopé P et le côté dopé N. Cette jonction possède une zone de déplétion plus large ce qui permet l'absorption d'un plus grand nombre de photons. Toutefois le champ électrique y régnant est plus faible (sans polarisation) que celui présent dans la région de déplétion d'une jonction P-N.

La répartition de charge volumique est donnée par :

$$\rho(x) = \begin{cases} -eN_A & -W_A < x < 0 \\ 0 & 0 < x < W \\ eN_D & W < x < W + W_D \end{cases}, \quad (2.14)$$

avec W largeur de la zone intrinsèque.

Le champ électrique est donc donné par :

$$E(x) = \begin{cases} \frac{-eN_A}{\varepsilon_p} (x + W_A) & -W_A < x < 0 \\ \frac{-eN_A}{\varepsilon_i} W_A & 0 < x < W \\ \frac{eN_D}{\varepsilon_n} [x - (W + W_D)] & W < x < W + W_D \end{cases}, \quad (2.15)$$

Transport des porteurs dans une jonction P-N

Deux courants circulent dans la jonction P-N : un courant de diffusion et un courant de dérive. À l'équilibre électrochimique, ces deux courants se compensent.

1. Densité de courant de diffusion :

Le courant de diffusion est associé à un gradient de concentration de porteurs de charge. Ce gradient peut être dû au dopage non uniforme au niveau de la jonction P-N ou à un éclaircissement non homogène du matériau semiconducteur. La différence entre le niveau de Fermi et le bord de la BC dépend de la concentration des porteurs.

En présence d'un gradient de concentration de charges, le potentiel chimique des électrons (μ_e) est donnée par :

$$\mu_e - \mu_{e,0} = kT \cdot \ln\left(\frac{n}{N_C}\right), \quad (2.16)$$

avec n la concentration des électrons dans la BC (qui dépend des positions de l'espace) et $\mu_{e,0}$ le potentiel chimique des électrons à l'équilibre. Le potentiel chimique des trous à l'équilibre sera noté $\mu_{h,0}$.

Les densités de courant de diffusion des électrons et des trous sont données par :

$$\vec{J}_n^{diff} = e \cdot D_n \cdot \vec{\nabla} n \quad ; \quad \vec{J}_p^{diff} = -e \cdot D_p \cdot \vec{\nabla} p, \quad (2.17)$$

Avec e la charge élémentaire, et D_n , D_p les coefficients de diffusion des électrons et trous, respectivement.

Rappelons également que l'équation d'Einstein lie le coefficient de diffusion et la mobilité ν_n (pour les électrons) ou ν_p (pour les trous).

$$\frac{D_n}{\nu_n} = \frac{kT}{e} \quad (2.18)$$

À l'aide des équations 2.16 et 2.18, on peut réécrire les expressions des densités de courant de diffusion sous cette forme :

$$\vec{J}_n = \frac{\sigma_n}{e} \vec{\nabla} \mu_e \quad ; \quad \vec{J}_p = \frac{-\sigma_p}{e} \vec{\nabla} \mu_h \quad (2.19)$$

avec $\sigma_n = e \cdot n \cdot \nu_n$ et $\sigma_p = e \cdot p \cdot \nu_p$ les conductivités des électrons et trous, respectivement.

2. Densité de courant de dérive :

Le champ électrique associé à la charge d'espace (impuretés ionisées) dans la région de déplétion de la jonction P-N donne lieu à un courant qui s'oppose au courant de diffusion des porteurs.

Les densités de courant de dérive des électrons et trous sont données par :

$$\vec{J}_n^{drift} = \sigma_n \vec{E} = -\sigma_n \vec{\nabla} \phi \quad ; \quad \vec{J}_p^{drift} = \sigma_p \vec{E} = -\sigma_p \vec{\nabla} \phi, \quad (2.20)$$

3. Densité de courant total :

Dans une jonction P-N, le gradient de l'énergie électrique et le gradient de potentiel chimique s'ajoutent pour produire une force résultante qui agit sur chaque type de porteurs de charge. Les densités de courant total pour chaque type de particule sont données par :

$$\vec{J}_n = \frac{\sigma_n}{e} \{ \vec{\nabla} \mu_e + \vec{\nabla}(e\phi) \} \quad ; \quad \vec{J}_p = \frac{\sigma_p}{e} \{ -\vec{\nabla} \mu_h + \vec{\nabla}(e\phi) \}, \quad (2.21)$$

Désignons maintenant le potentiel électrochimique des électrons et trous comme :

$$\eta_e = \mu_e - e\phi \quad ; \quad \eta_h = \mu_h + e\phi, \quad (2.22)$$

Les gradients des potentiels électrochimiques montrent la combinaison des forces individuelles agissant séparément sur la quantité des particules et sur leur charge. Le gradient de potentiel électrochimique est la force totale qui dans le cas général régit le courant total lorsque ou bien la concentration de particules ou leur environnement chimique ou le potentiel électrique, ou tous les trois, sont inhomogènes.

Dans une jonction P-N, la densité de courant total provenant des électrons et des trous peut s'exprimer comme suit :

$$\vec{J}_{tot} = \frac{\sigma_n}{e} \vec{\nabla} \eta_e - \frac{\sigma_p}{e} \vec{\nabla} \eta_h, \quad (2.23)$$

4. Potentiel électrochimique :

Dans cette section nous relierons les potentiels électrochimiques η_e et η_h aux quantités déjà connues. Les densités d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence sont données par :

$$n = N_C \exp\left(-\frac{(E_C - F_n)}{kT}\right) \quad ; \quad p = N_V \exp\left(-\frac{(F_p - E_V)}{kT}\right), \quad (2.24)$$

Avec F_n et F_p les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous, respectivement. À l'équilibre $F_n = E_{Fn}$ et $F_p = E_{Fp}$. D'autre part, l'énergie libre, soit l'énergie des paires électron-trou non accompagnée par une entropie, est donnée par :

$$F(T, V, N_i, Q) = E - TS, \quad (2.25)$$

Pour une extraction de dN_e électrons ou dN_h trous, la variation de l'énergie libre est :

$$dF_{e,h}(T, V, N_{e,h}, Q) = dE_{e,h} - d(TS_{e,h}), \quad (2.26)$$

Selon la relation de Gibbs, l'échange d'une quantité d'énergie dE est lié aux autres quantités qui sont échangées aussi :

$$dE(S, V, N_i, Q \dots) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + \phi dQ + \dots, \quad (2.27)$$

Si seulement l'entropie S est échangée avec l'énergie, l'énergie échangée est appelée chaleur. La quantité $-pdV$ est nommée l'énergie de compression, $\mu_i dN_i$ est l'énergie chimique d'une particule i , et ϕdQ est l'énergie électrique.

L'échange de l'énergie libre, pour les électrons ou les trous, est ainsi donnée par :

$$dF_{e,h}(T, V, N_{e,h}, Q) = -S_{e,h}dT - p_{e,h}dV + \mu_{e,h}dN_{e,h} + \phi dQ, \quad (2.28)$$

Le changement total de l'énergie libre est donné par :

$$dF = dF_e + dF_h, \quad (2.29)$$

Sachant que $dQ = \pm e \cdot dN_i$ (- pour les électrons et + pour les trous), la somme des énergies électrique et chimique pour chaque particule i est :

$$\mu_i dN_i + \phi dQ = (\mu_i \pm e\phi) dN_i = \eta_i dN_i, \quad (2.30)$$

À l'état stationnaire d'une cellule solaire, la température T et le volume V occupé par les électrons et les trous sont constants, de sorte que la variation de l'énergie libre devient :

$$dF = dF_e + dF_h = (\eta_e + \eta_h) dN, \quad (2.31)$$

avec $dN = dN_e = dN_h$, étant donné que des nombres égaux d'électrons et de trous sont toujours éliminés ou ajoutés.

En thermodynamique, l'énergie totale pour l'ensemble des particules i (électrons ou trous) s'exprime par la relation de Gibbs-Duhem :

$$E_i = TS_i - p_i V + \eta_i N_i, \quad (2.32)$$

L'énergie moyenne par particule est donnée par :

$$\frac{E_i}{N_i} = \langle E_i \rangle = T \frac{S_i}{N_i} - p_i \frac{V}{N_i} + \eta_i, \quad (2.33)$$

De plus, l'entropie par particule est :

$$\frac{S_i}{N_i} = k \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{N_{C,V}}{n_i} \right) \right), \quad (2.34)$$

Dans cette expression n_i correspond à n pour les électrons et à p pour les trous : ne pas confondre avec la densité intrinsèque qui est désignée par le même symbole.

Pour un gaz idéal :

$$pV = NkT, \quad (2.35)$$

D'autre part, les énergies moyennes des électrons et des trous sont données par :

$$\langle E_e \rangle = E_C + \left(\frac{3}{2} \right) kT \quad ; \quad \langle E_h \rangle = -E_V + \left(\frac{3}{2} \right) kT, \quad (2.36)$$

En se basant sur les équations 2.24, 2.33 et 2.36, il est facile de montrer que :

$$E_C - \eta_e = kT \ln \left(\frac{N_C}{n} \right) \quad ; \quad -E_V - \eta_h = kT \ln \left(\frac{N_V}{p} \right), \quad (2.37)$$

Ce qui mène à

$$n = N_C \exp \left[-\frac{(E_C - \eta_e)}{kT} \right] \quad ; \quad p = N_V \exp \left[-\frac{(E_V - \eta_h)}{kT} \right], \quad (2.38)$$

Par comparaison à l'équation 2.24, on peut maintenant associer le potentiel électrochimique des électrons (trous) à l'énergie du quasi-niveau de Fermi :

$$\eta_e = F_n \quad ; \quad \eta_h = -F_p, \quad (2.39)$$

En remplaçant les potentiels chimiques dans l'équation 2.23, la densité de courant total s'écrit ainsi :

$$\vec{J} = \frac{\sigma_n}{e} \vec{\nabla} F_n + \frac{\sigma_p}{e} \vec{\nabla} F_p, \quad (2.40)$$

Caractéristiques d'une cellule solaire

La figure 2.6 montre l'allure d'une caractéristique courant-tension d'une jonction P-N, dans l'obscurité et sous éclairage. Les schémas des bandes d'énergie sous différentes conditions de polarisation et d'illumination sont montrés à la figure 2.7.

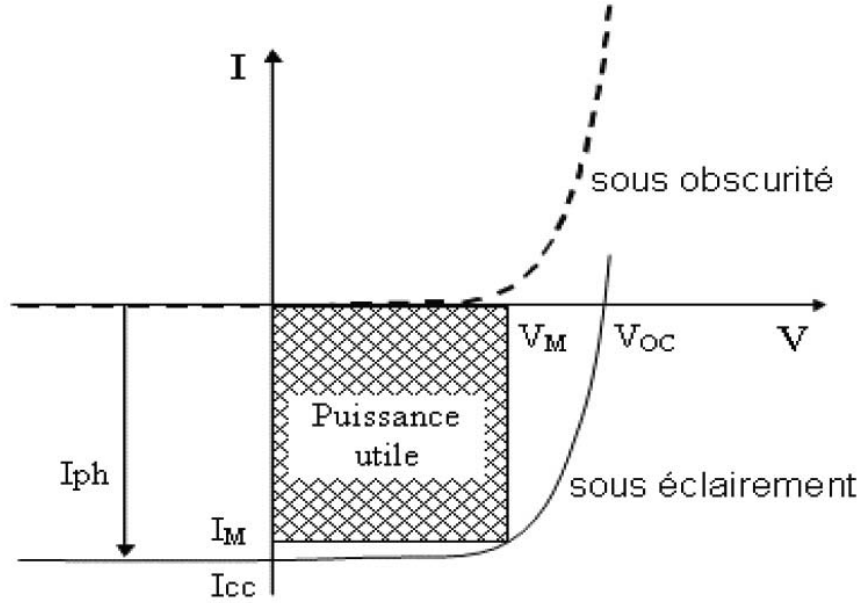


FIGURE 2.6 Caractéristiques I-V d'une jonction P-N dans l'obscurité et sous illumination [13].

1. Dans l'obscurité :

Les niveaux de Fermi associés au dopage des régions N et P sont désignés par E_{Fn} et E_{Fp} (Fig.2.7.a). À l'équilibre, les niveaux de Fermi doivent s'aligner. Sous une polarisation en direct (Fig.2.7b), la barrière de potentiel entre les deux côtés de la jonction est abaissée et un courant circule. On décrit alors les populations d'électrons et de trous à partir de quasi-niveaux de Fermi, désignés par F_n et F_p .

Le courant d'obscurité est modélisé par l'équation caractéristique d'une jonction P-N

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right), \quad (2.41)$$

où $V=\phi$ montré dans l'équation 2.3 et I_s est le courant de saturation en inverse. Dans le cas d'un courant dominé par les porteurs minoritaires, I_s est donné par l'expression

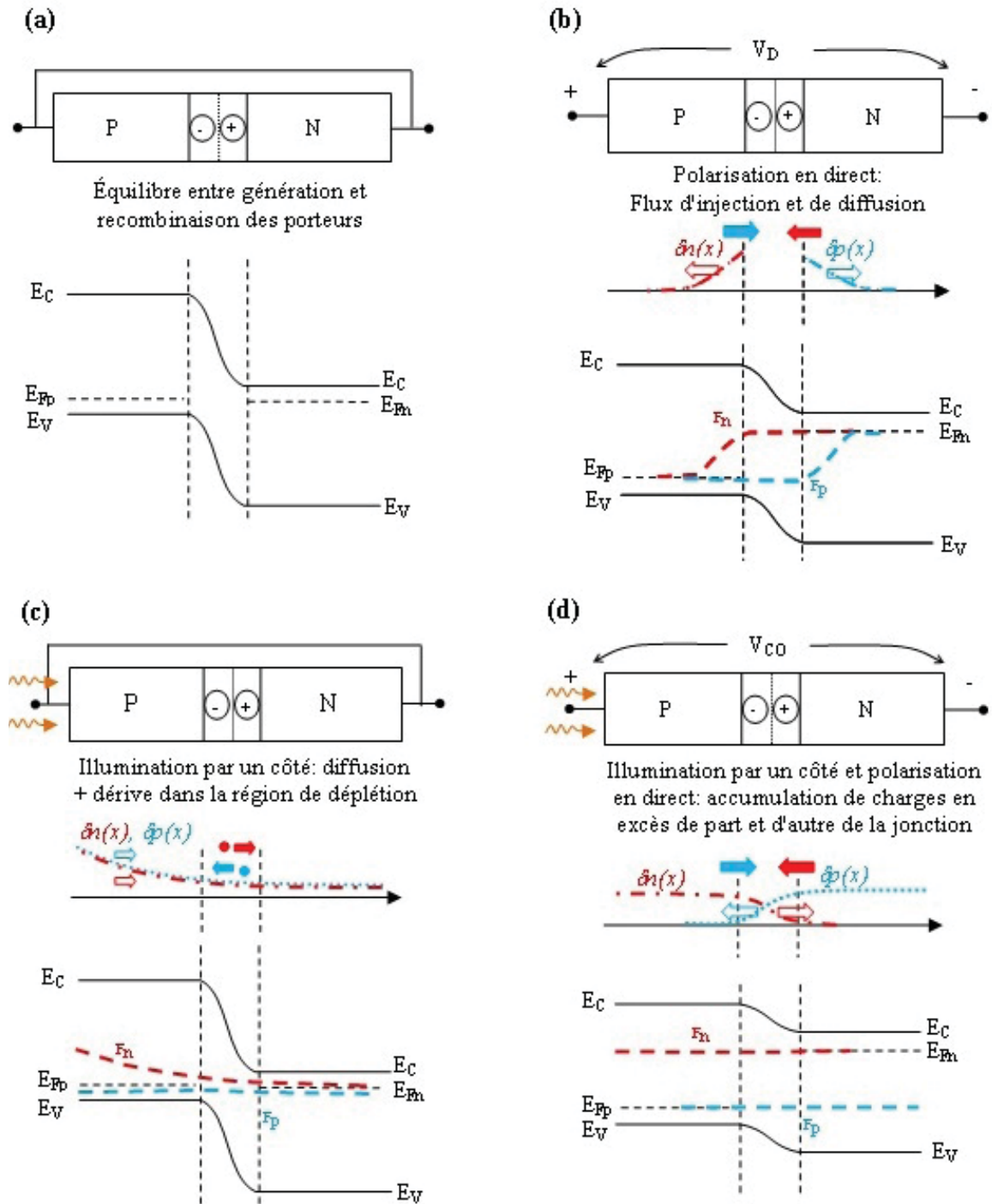


FIGURE 2.7 Schémas de bandes d'énergie d'une jonction P-N (a) dans l'obscurité et à l'équilibre, (b) dans l'obscurité et sous polarisation directe, (c) sous illumination en court-circuit et (d) sous illumination et sous polarisation directe correspondant à la condition de circuit-ouvert ($I=0$).

suivante :

$$I_s = A \cdot \left(e \frac{D_p}{L_p} p_{n0} + e \frac{D_n}{L_n} n_{p0} \right), \quad (2.42)$$

avec A l'aire de la jonction, $D_{n,p}$ et $L_{n,p}$ les coefficients de diffusion ainsi que les longueurs de diffusion (distance caractéristique avant recombinaison) des électrons et des trous, p_{n0} la densité de trous du côté n de la jonction à l'équilibre, et n_{p0} la densité d'électrons du côté p de la jonction à l'équilibre.

2. Sous illumination :

Sous illumination par un coté de la jonction, la concentration de porteurs en excès en régime stationnaire décroît exponentiellement depuis le point d'injection (si on néglige la recombinaison de surface). Le schéma de bandes d'énergie en court-circuit est illustré à la figure 2.7c). Noter qu'en pratique l'état de polarisation dépend de la résistance de charge que l'on alimentera avec ce circuit. En régime stationnaire mais hors équilibre, les populations d'électrons et de trous sont encore décrites à partir de quasi-niveaux de Fermi F_n et F_p .

La caractéristique I-V est décalée négativement dû à l'apparition d'un photocourant I_{ph} . Le signe négatif provient du fait que la majorité du photocourant provient d'un courant de dérive des porteurs générés dans la région de déplétion de la jonction P-N, où règne un champ électrique dirigé du côté N vers le côté P (voir Fig. 2.5). L'expression du courant total sous illumination s'écrit alors :

$$I_{tot} = I_{obs} - I_{ph} = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right) - I_{ph}, \quad (2.43)$$

Le courant obtenu en l'absence de tension de polarisation (ou avec une résistance de charge égale à zéro) est désigné par I_{CC} (indice CC pour court-circuit). Lorsque la jonction P-N est connectée à une résistance de charge non-nulle, la tension apparaissant à ses bornes (V_D) est donnée par :

$$V_D = \frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{e}, \quad (2.44)$$

- **Courant en court-circuit I_{CC}** : La valeur absolue de I_{CC} augmente avec la quantité de photons absorbée. On peut augmenter ce photocourant en utilisant une cellule plus épaisse ou possédant une bande interdite plus faible.
- **Tension en circuit-ouvert V_{CO}** : Ce paramètre correspond à la tension aux bornes

de la jonction lorsque celle-ci est non-connectée (circuit ouvert). C'est aussi la tension de polarisation qui apparait aux bornes de la cellule lorsque le courant alimentant la résistance de charge devient égal à zéro. Dans ces conditions, le courant de polarisation en direct contrebalance totalement le photocourant. Ceci survient lorsque les quasi-niveaux de Fermi des électrons (même chose pour les trous) sont constants à travers toute la structure de la cellule (voir Fig. 2.7d). Cette tension V_{CO} s'obtient en posant $I_{tot} = 0$ dans l'équation 2.43. Considérant que le photocourant est environ égal à $-I_{CC}$, on a :

$$V_{CO} = \frac{kT}{e} [1 + \ln(\frac{-I_{CC}}{I_s})], \quad (2.45)$$

En utilisant l'équation 2.42, V_{CO} est donnée par :

$$V_{CO} = \frac{kT}{e} [1 + \ln(\frac{-I_{CC}}{A \cdot (e^{\frac{D_p}{L_p}} p_{n0} + e^{\frac{D_n}{L_n}} n_{p0})})], \quad (2.46)$$

La valeur de V_{CO} est maximale lorsque le photocourant est grand et lorsque le courant de saturation en inverse (I_s) est faible.

La puissance maximale délivrée à une charge R_{ch} s'obtient en maximisant le produit $I \times V$ par rapport à V (P_M obtenue pour $dP/dV = 0$).

Voici une liste de paramètres utiles pour quantifier le facteur de qualité d'une cellule solaire.

P_M : puissance maximale débitée par la cellule.

I_m : courant délivrée à une charge au point optimum d'opération de la cellule.

V_m : tension délivrée à une charge au point optimum d'opération de la cellule.

FF : facteur de remplissage ou "fill factor".

Rendement : rendement de conversion.

Le facteur de remplissage (FF) de la cellule photovoltaïque est le rapport entre la puissance réelle débitée par la cellule notée par P_M et la puissance obtenue en considérant le produit $|I_{CC}| \times V_{CO}$.

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{CC} V_{CO}}, \quad (2.47)$$

Le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque est le rapport entre la puis-

sance électrique maximale fournie et la puissance solaire incidente.

$$\eta = \frac{V_m \cdot |I_m|}{\Phi_i S} = \frac{FF \times I_{CC} V_{CO}}{\Phi_i S}, \quad (2.48)$$

avec Φ_i : le flux d'illumination reçu par unité de surface, S : la surface de la cellule solaire.

L'efficacité quantique externe d'une cellule est le rapport entre le nombre de porteurs de charge collectés en court-circuit et le nombre de photons incidents.

$$EQE = \frac{hc}{e\lambda} \times \frac{|I_{CC}|}{\Phi_i S}, \quad (2.49)$$

Avec c : vitesse de la lumière, h : constante de Planck, et λ : longueur d'onde monochromatique.

L'efficacité quantique interne (IQE) d'une cellule est le rapport entre le nombre de porteurs de charge collectés en court-circuit et le nombre de photons incidents et absorbés.

Rôle du champ électrique dans la cellule solaire

Le champ électrique semble avoir un rôle important dans le fonctionnement d'une cellule solaire. En effet, le photocourant obtenu en circuit-ouvert provient en partie des charges générées dans la région de déplétion de la jonction P-N, où règne un champ électrique. Toutefois en mode de fonctionnement normal de la cellule (sous forte polarisation en direct), ce champ électrique est fortement réduit (voir Fig. 2.7b). L'équation 2.23 montre que le courant traversant la jonction est régi par les gradients de potentiel électrochimique (η_e et η_h). Or sous forte polarisation en direct, plusieurs études ont montré que le courant est dominé par les gradients de potentiel chimique (μ_e et μ_h) plutôt que par le gradient du potentiel électrique [22, 118]. Ainsi le courant de diffusion de porteurs majoritaires (flèches pleines sur le schéma de la figure 2.7) et les courants de diffusion des porteurs en excès (flèches vides) sont beaucoup plus importants que le courant de dérive des photoporteurs générés dans la région de déplétion de la jonction.

Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque à jonction simple est une jonction P-N avec des contacts avant et arrière permettant la conduction et la collection des porteurs. Les contacts avant couvrent partiellement la cellule pour permettre à la lumière d'entrer. La figure 2.8 montre un diagramme schématique d'une cellule photovoltaïque simple jonction.

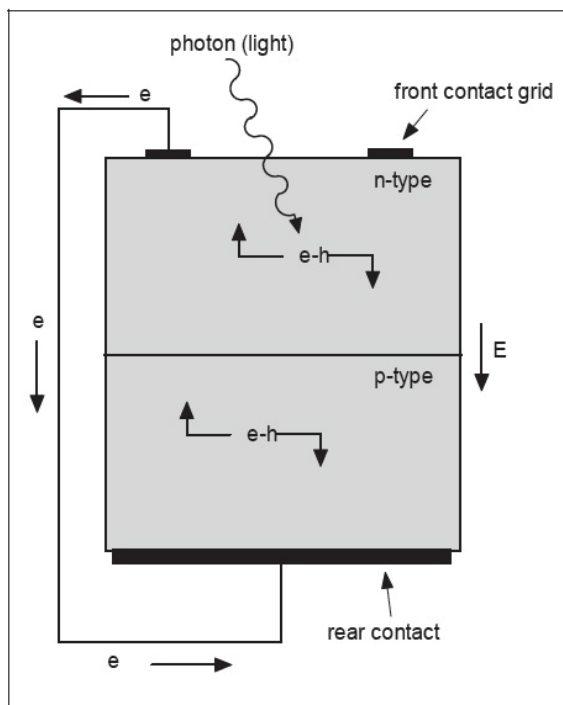


FIGURE 2.8 Diagramme schématique (vue transversale) d'une cellule solaire simple jonction [14].

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est basée sur différents mécanismes. Suite à l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure à l'énergie de gap de matériau de la cellule, une paire électron-trou se forme. La concentration des porteurs augmente du côté éclairé provoquant l'apparition des quasi-niveaux de Fermi. Ainsi, sous l'effet des forces de dérive qui est le gradient du potentiel électrochimique, les électrons seront transportés vers la zone dopée N et les trous vers la zone dopée P.

La plupart des cellules solaires sont basées sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Le nombre de photons absorbés dépend de l'adéquation entre spectre solaire et énergie de gap du semi-conducteur [119]. Tous les photons ayant une énergie inférieure à E_g ne vont pas être absorbés. Par ailleurs, les photons possédant une énergie bien supérieure à l'énergie

de gap vont générer des paires électrons-trous avec de l'énergie cinétique en excès : cette énergie en excès est pour la plupart perdue en chaleur (phonons) lors du retour à l'équilibre. Outre ces considérations, la valeur de la bande interdite du semiconducteur joue aussi un rôle sur la puissance globale pouvant être délivrée à un circuit électrique. Ces notions sont explicitées à la section suivante.

Facteurs limitant la conversion photovoltaïque

En pratique, on ne peut atteindre un rendement de conversion de 100%. Différents facteurs peuvent empêcher la conversion complète de l'énergie photovoltaïque en énergie électrique.

1. Désaccord entre énergie du photon et énergie de gap :

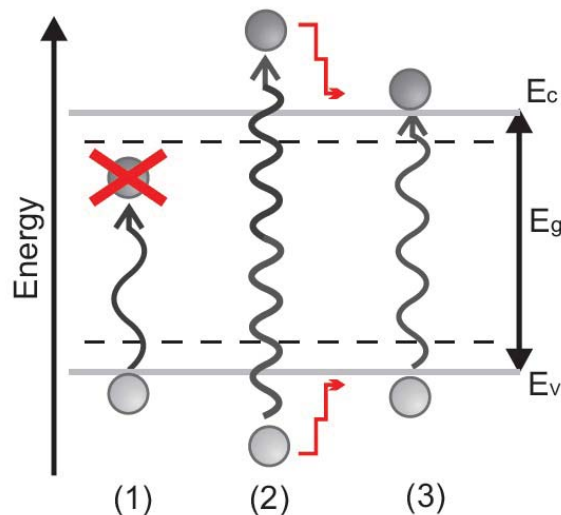


FIGURE 2.9 Concept schématique des mécanismes de pertes dans les cellules solaires. Les photons avec une énergie plus faible que l'énergie de gap du semiconducteur ne sont pas absorbés (1), cependant ceux avec un excès d'énergie (2) la perdent sous forme de chaleur. Idéalement on aimerait que les photons aient la même énergie que celle du gap (3) [15].

Deux mécanismes possibles de pertes énergétiques sont illustrés à la figure 2.9. Les photons ayant une énergie inférieure au gap du matériau vont traverser la cellule photovoltaïque sans être absorbés. Les photons dont l'énergie est supérieure au gap du matériau sont absorbés par la cellule, mais chaque photon ne peut générer qu'une seule paire électron-trou, si on néglige l'ionisation par impact qui peut survenir à

des énergies $\gg E_g$. L'excès d'énergie ($h\nu - E_g$) est perdu sous forme de chaleur (émission de phonons).

2. Recombinaisons radiative et non-radiative :

Le rendement de conversion est réduit si les photoporteurs se recombinent avant d'être collectés. L'importance de ces pertes dépend essentiellement de la durée de vie des porteurs minoritaires en excès de part et d'autre de la jonction (électrons injectés du côté P et trous injectés du côté N). Les mécanismes de recombinaison peuvent être radiatifs ou non radiatifs. Le mécanisme de recombinaison radiative survient lorsqu'un électron perd son énergie et passe de la BC à la BV en émettant un photon. Les porteurs en excès peuvent aussi se recombiner de façon non-radiative via des pièges en surface ou en volume (mécanisme décrit précédemment) ou via des processus Auger. Ce dernier mécanisme fait intervenir plus de deux porteurs : ainsi un électron de la BC peut se recombiner avec un trou de la BV en transférant son énergie en excès (gap du semi-conducteur) à un autre porteur (électron ou trou) qui devra par la suite perdre son énergie cinétique en excès via l'émission de phonons. Ces mécanismes Auger sont importants lorsque la densité de porteurs est grande car la probabilité de recombinaison est directement proportionnelle au nombre de particules impliquées dans le processus.

3. Limitation liée au paramètre V_{CO} :

La tension en circuit ouvert dépend de plusieurs facteurs dont le gap du semi-conducteur, le niveau de dopage, l'épaisseur de la jonction, la longueur de diffusion, et le temps de vie des photoporteurs. La valeur du V_{CO} ne peut être plus grande que le potentiel de contact de la jonction qui s'approche de E_g/e pour une jonction fortement dopée [120].

4. Limitation liée au facteur de remplissage :

Le comportement exponentiel du courant de diode sous polarisation directe (induite par l'illumination) limite le facteur de remplissage à une valeur théorique d'environ 89% [121]. En pratique, ce facteur de remplissage peut être réduit davantage si la cellule est de mauvaise qualité. Les pertes résistives dans la cellule sont des sources de détérioration du facteur de remplissage. La résistance série du circuit équivalent à la cellule solaire correspond à la somme des résistances des régions neutres de la jonction des couches contacts (fortement dopées), des jonctions métal-semiconducteur ainsi que la résistance des couches métalliques associées aux doigts de grille et aux barres de connexions externes de la cellule. Le circuit équivalent à la cellule solaire contient

également une résistance parallèle, qui rend compte du courant de fuite à travers la diode. Ce courant de fuite résulte principalement d'un mécanisme de transport tunnel à travers des états de pièges (niveaux situés dans le gap du semiconducteur) [122].

5. Pertes optiques :

Le courant produit par une cellule photovoltaïque dépend principalement de la quantité de lumière absorbée. Les pertes optiques sont causées principalement par i) la réflexion du rayonnement incident sur la face avant de la cellule et ii) des effets d'ombrage liés à la présence des contacts en face avant du dispositif. Le dépôt d'une couche antireflet de $\text{SiN}_x : \text{H}$ sur la face avant de la cellule permet de minimiser les pertes optiques par réflexion. Les effets d'ombrage peuvent être minimisés en réduisant la dimension des contacts métalliques. Une taille minimale est toutefois nécessaire car la résistance des contacts augmente lorsque leur taille diminue. Le développement de techniques visant la réduction des effets d'ombrage (structure en V par exemple) fait toujours l'objet de nombreuses recherches actuellement.

6. Pertes résistives :

Ces pertes sont dues aux résistances série et parallèle décrites précédemment. Ces résistances génèrent une perte d'énergie par effet Joule. Elles affectent fortement le FF du dispositif photovoltaïque. La minimisation des pertes résistives dépend fortement de la structure de la cellule utilisée.

2.2 Cellules photovoltaïques 3Js

2.2.1 Technologies photovoltaïques

Le développement de l'énergie photovoltaïque a augmenté rapidement ces dernières années et un nouveau record mondial devient le but de plusieurs laboratoires. Ceci est dû aux avantages présentés par l'énergie photovoltaïque par rapport aux autres sources d'énergie renouvelables (hydraulique, biomasse, géothermie profonde, etc). En effet, l'énergie photovoltaïque présente l'une des plus importantes sources d'apport énergétique et elle est relativement bien répartie partout dans le monde. En plus le coût de fonctionnement des panneaux photovoltaïques est réduit, puisqu'ils sont fiables, ils demandent peu d'entretien et ils ont une durée de vie relativement longue. En 1954, les laboratoires Bell ont

fabriqué la première cellule photovoltaïque (en Silicium) avec un rendement de conversion de 4.5% [117]. Le grand intérêt de l'énergie photovoltaïque a mené au développement de cinq technologies photovoltaïques concurrentes, qui diffèrent par le type de matériaux et de techniques de fabrication associées à ces matériaux. La figure 2.10 montre la chronologie de record d'efficacité des différentes technologies photovoltaïques décrites comme suit :

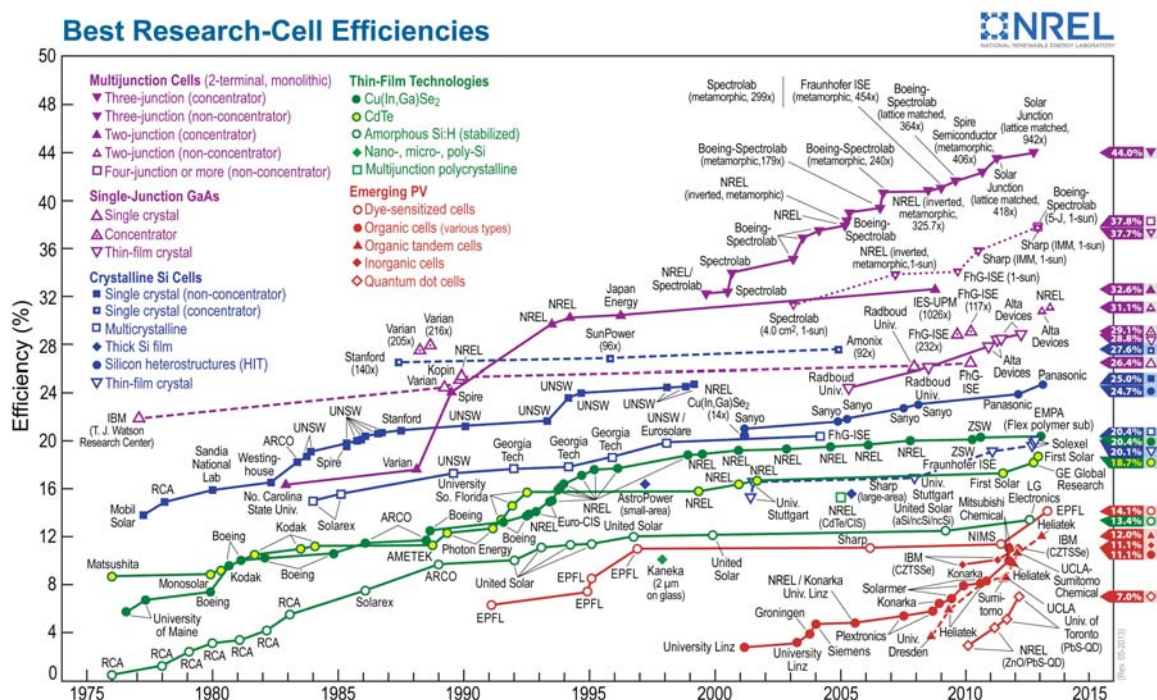


FIGURE 2.10 Chronologie de record d'efficacité de conversion d'énergie de cellules solaires

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Best_Research-Cell_Efficiencies.png.

Technologie basée sur le silicium cristallin

Le silicium cristallin est le matériau le plus utilisé en industrie photovoltaïque avec une part de marché de plus de 90%. Cette technologie se divise en trois catégories selon le type de Si cristallin utilisé :

- **Le Si monocristallin** : Il est caractérisé par une haute pureté et d'excellentes propriétés électroniques permettant d'atteindre un rendement important d'environ 25% [123].

Malgré ceci, l'utilisation du Si monocristallin sur le marché diminue de plus en plus (33.6%) dû à son prix excessivement cher par rapport au Si polycristallin.

- **Le Si polycristallin** : Bien que le rendement des cellules basées sur le Si polycristallin soit légèrement plus faible (20.4%) [123], sa part du marché est de 55.9% dû à son prix réduit par rapport au Si monocristallin.
- **Le Si en ruban** : Cette technologie consiste à déposer des couches minces (150 μm) de Si sur un ruban souple [124]. Elle permet de prévenir les pertes de Si lors de la découpe. Malgré le fait que le rendement de ces cellules atteint 20.1% [123], la part du marché de cette technologie n'est que de 3.4%. Les niches de marché pour ce type de cellule souple sont appelées à se développer encore plus mais d'autres technologies "couche mince" lui font concurrence.

Technologie couche mince

C'est la deuxième génération de cellules photovoltaïques. L'avantage de cette technologie provient de la faible quantité de matériau nécessaire pour fabriquer les cellules photovoltaïques contrairement à la technologie de Si cristallin. De plus les méthodes de fabrication utilisées sont moins coûteuses. Trois filières peuvent être énumérées pour cette technologie :

- **Le silicium amorphe (a-Si)** : Cette technique consiste à déposer le Si hydrogéné non cristallisé sur un substrat de verre à basse température par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [125]. L'intérêt principal de cette technologie est son faible coût de production. En effet la pseudo-largeur du gap (1.7 eV) et le fort coefficient d'absorption du Si amorphe minimise l'épaisseur de matériau nécessaire à quelques microns. Les cellules basées sur le Si amorphe peuvent fonctionner même avec un faible éclaircissement et elles sont moins sensibles à la température. Malgré le faible rendement atteint par cette technologie (10.1%) [123] et la dégradation des performances du dispositif avec le temps dû à la libération de l'hydrogène (durée de vie courte d'environ +/- 10 ans), cette filière a tendance à se développer grâce à son faible coût de production. La technologie Si amorphe occupe 4% du marché du photovoltaïque. Elle est surtout utilisée dans les appareils de faible consommation comme les calculatrices et les montres.
- **Le tellure de cadmium (CdTe) et le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) et de gallium (CIGS)** : Ce sont les filières qui semblent s'imposer progressivement pour remplacer le Si dans la technologie des couches minces. Malgré leur coût de

production très élevée (comparable à la technologie de Si monocristallin), il existe un réel potentiel de pouvoir augmenter le rendement et le temps de vie par rapport au Si amorphe. Le CdTe est un matériau plus facile à déposer sur le substrat de verre par rapport aux autres matériaux. Il est donc plus approprié pour la production des panneaux solaires de grande surface. Cette technologie semblerait être la plus adaptée pour les couches minces. Le CdTe permet la récupération facile du matériau. La toxicité reconnue de Cadmium présente la difficulté majeure de ce matériau bien qu'il soit démontré que ses risques sur l'environnement dans le domaine du photovoltaïque sont minimes [126]. Le rendement des cellules basées sur le CdTe est de 18.3% [123]. L'autre catégorie dans cette technologie est le diséléniure de cuivre et indium (CIS ou CuInSe_2). Les cellules à base de CIS permettent d'atteindre des épaisseurs très minces (inférieures au micromètre). L'intérêt de ce matériau est son coefficient d'absorption très élevé. L'inconvénient de cette technique est le même que pour le CdTe puisqu'elle utilise aussi du cadmium. Pour augmenter l'énergie de gap, il est possible de remplacer l'In par du Ga ou alors le Se par du S. Cette technologie basée sur le diséléniure de cuivre et de gallium (CIGS) permet d'atteindre un rendement de conversion de 19.6% pour les cellules en laboratoire [123].

Technologie organique

Les cellules photovoltaïques organiques reposent sur une technologie inventée en 1991 qui consiste en une jonction entre un polymère organique et un électrolyte liquide [127]. La recherche et développement dans ce domaine sont motivés par les nombreux avantages que montrent ces matériaux tels que un faible coût, une matière première abondante, une possibilité de fabriquer des dispositifs souples, une technologie dite à basse température, une grande surface, et une facilité de mise en œuvre. La génération des porteurs se fait dans le polymère puis, par sa jonction avec le polymère, l'électrolyte liquide assure la différence de potentiel et ainsi le transfert de charge. L'électrolyte liquide représente l'inconvénient principal de cette technologie puisqu'il montre une mauvaise stabilité à long terme (évaporation) et il exige le fonctionnement dans une gamme de température limitée. La technologie organique montre un rendement de 10.7% [123].

Technologie multi-jonctions à haut rendement

Cette technologie consiste à associer plus qu'un matériau dans la cellule photovoltaïque dans le but de convertir une large gamme du spectre solaire et ainsi d'obtenir des meilleurs rendements de conversion. L'idée de la technologie multi-jonctions a été proposée par Jackson en 1955 et Wolf en 1960 [128, 129]. Dans une cellule multi-jonctions, plusieurs cellules solaires à simple jonction sont empilées verticalement avec les matériaux à plus grand gap sur le dessus de la structure. Cette technologie est la plus performante des technologies photovoltaïques. Les limites d'efficacité théoriques pour des dispositifs à une, deux et trois jonctions sont respectivement de 37, 50 et 56% [130, 131]. Malgré les hautes efficacités de conversion prédites, cette technologie est restée dans l'ombre à cause de son coût de fabrication très élevé. Ce qui explique son intérêt pour les applications spatiales où le critère principal est le nombre de Watts par kilogramme au lieu du prix par Watt. En 1983, la première cellule monolithique double-jonctions a été démontrée avec une efficacité de 15.1% [132]. En 1996, NREL (National Renewable Energy Laboratory) a dépassé la barrière de 30% d'efficacité pour les cellules solaires double jonctions. Spectrolab et NREL ont été réunis pour fabriquer la première cellule 3Js en 1999 avec une efficacité de 35%. Présentement, des cellules photovoltaïques à 6 jonctions sont réalisables. Mais ce sont les cellules 3Js GaInP/GaAs/GaInNAs qui montrent aujourd'hui un record de rendement de 44% [123]. Une solution utilisée pour réduire le coût des cellules multi-jonctions est la concentration de lumière. Les concentrateurs solaires consistent à focaliser les rayons solaires sur la cellule photovoltaïque à travers une lentille optique. Ceci permet de réduire la surface de cellule utilisée, d'améliorer les performances de système et d'augmenter l'efficacité de conversion de la cellule résultante ainsi la baisse du coût de production. Ainsi, pour une cellule 3Js GaInP/GaAs/InGaAs, le rendement atteindrait 43.5% avec concentrateur comparé à 37.7% sans concentrateur [123].

2.2.2 Cellules 3Js

Intérêt

La figure 2.11 montre le spectre solaire en noir et la partie utilisée par une cellule simple jonction de GaAs. Toute radiation ayant une énergie inférieure à l'énergie de gap de GaAs (1.4 eV) traversera la cellule sans être absorbée, ce qui constitue les pertes par transmission. Pour les photons ayant une énergie supérieure à 1.4 eV, l'excès d'énergie sera perdu par

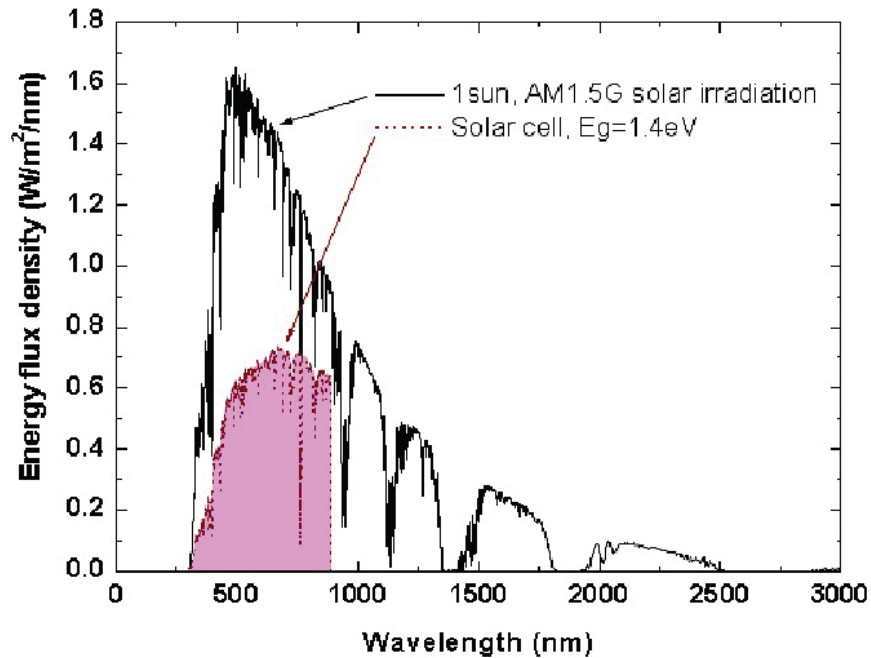


FIGURE 2.11 Spectre de rayonnement solaire de AM1.5G, 1 soleil et le spectre d'utilisation d'énergie par une cellule solaire simple jonction avec une énergie de gap de 1.4 eV. L'efficacité de conversion calculée $\eta = 31.3\%$ [16].

thermalisation. Les meilleures cellules solaires simple jonction peuvent montrer seulement des efficacités d'environ 29% [123]. Les pertes par transmission et par thermalisation comptent pour 34% et 20% de la perte d'efficacité, respectivement. En général, ces deux types de pertes sont difficiles à réduire dans les cellules solaires simple jonction. La technologie des cellules solaires 3Js est une solution pour surmonter ces pertes. En effet, l'utilisation de jonctions multiples de semi-conducteurs ayant différentes énergies de gap permet de minimiser les pertes par thermalisation tout en maximisant l'utilisation du spectre solaire. Alors, pour une cellule multi-jonctions, chaque jonction absorbera une partie du spectre solaire. Ce qui permet d'absorber un large spectre avec des hautes efficacités en minimisant les pertes par thermalisation et par transmission.

Principes de base des cellules 3Js

Les semi-conducteurs III-V (GaAs, InP, GaSb) sont les meilleurs candidats pour la fabrication des cellules solaires 3Js. En effet, leurs bandes interdites couvrent une grande gamme du spectre solaire. Ces composées possèdent d'excellentes propriétés permettant de fabriquer

des cellules solaires à haute efficacité de conversion : i) ils possèdent un gap direct permettant un fort coefficient d'absorption, ii) l'énergie de gap est ajustable avec la composition d'alliages de ces semiconducteurs, iii) les photoporteurs dans ces alliages possèdent un long temps de vie et une bonne mobilité, et iv) leurs propriétés électriques montrent une faible dégradation en température [133].

Afin d'assurer une haute efficacité de conversion, trois facteurs de base doivent être pris en considération lors de la conception des cellules solaires 3Js : la différenciation de gap pour absorber le maximum du spectre solaire, l'accord du paramètre de maille des matériaux constitutifs pour minimiser la densité des défauts dans la structure, et l'accord du courant produit par chaque sous-cellule pour optimiser la quantité de matériau à utiliser pour un rendement donné.

1. Différenciation de gap :

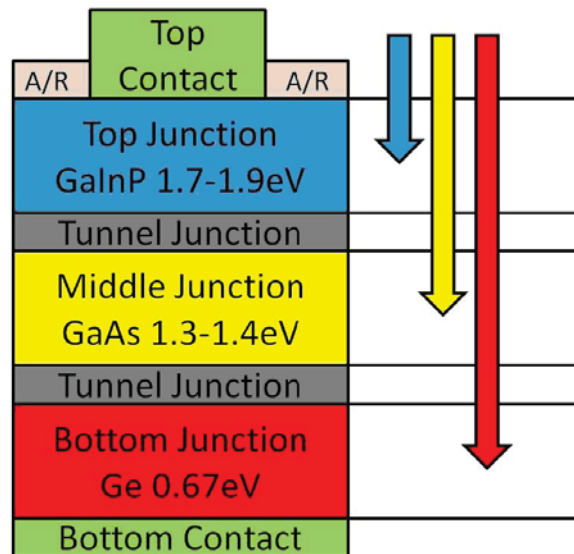


FIGURE 2.12 Principe de la cellule à hétérojonction [17].

Afin d'optimiser l'efficacité de conversion d'une cellule 3Js, une grande partie de spectre solaire doit être absorbée, donc les énergies de gap devraient couvrir une large partie de ce spectre. Pour chaque choix d'alliages (binaires ou ternaires, ou quaternaires) semi-conducteurs, il faut optimiser les épaisseurs de chaque sous-cellule afin d'absorber une plus grande quantité de photons du spectre solaire et ce en minimisant les pertes par thermalisation (désaccord entre énergie des photons et énergie de gap). Afin de réduire ces pertes, les matériaux à différents gaps doivent être

empilés de façon à ce que les photons de plus grandes énergies soient absorbés par le semi-conducteur à plus grand gap et les photons de basses énergies soient absorbés par le semi-conducteur à plus petit gap. Le gap du semi-conducteur doit donc augmenter du bas vers le haut de l'empilement. Ainsi les photons de basses énergies seront transmis à travers les deux premières sous-cellules pour être absorbés dans la couche enterrée de la structure (voir figure 2.12). La structure de base des cellules solaires 3Js actuellement en production est constituée d'un empilement GaInP (1.9 eV)/GaAs (1.42 eV)/Ge (0.66 eV).

2. Accord du paramètre de maille :

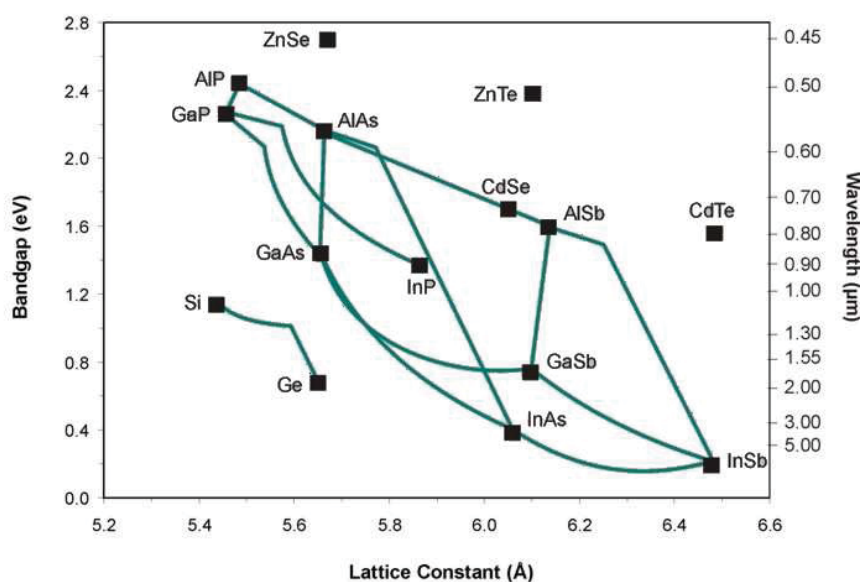


FIGURE 2.13 La relation entre le paramètre de maille et l'énergie de gap des composées ternaires et quaternaires III-V [18].

Les paramètres de maille réfèrent aux longueurs des côtés de la maille élémentaire du réseau cristallin. La plupart des semi-conducteurs III-V ont une maille élémentaire de type diamant (cubique à faces centrées) : le paramètre de maille est donc identique pour les trois côtés du cube. Pour concevoir une cellule 3Js efficace, il est important que les matériaux utilisés aient des paramètres de maille similaires. Dans la situation contraire, l'épitaxie des matériaux donnera lieu à des déformations élastiques qui graduellement se transformeront en dislocations dans la structure de la cellule. Les défauts structuraux et les dislocations sont des sites préférentiels de capture et de recombinaison non radiative des porteurs qui nuisent à l'efficacité de conversion de la cellule. NREL ont

montré qu'un désaccord de maille de 0.01% diminue significativement le courant produit par la cellule solaire [23]. La figure 2.13 montre l'énergie de gap versus le paramètre de maille pour des composés ternaires et quaternaire III-V. Lors de la conception de la cellule 3Js, un compromis entre le paramètre de maille et l'énergie de gap doit être fait afin d'optimiser l'efficacité du dispositif. Les différents matériaux semi-conducteurs doivent avoir des paramètres de maille les plus proches possibles tout en gardant des différences d'énergie de gap convenables pour couvrir le maximum du spectre solaire.

3. Accord du courant :

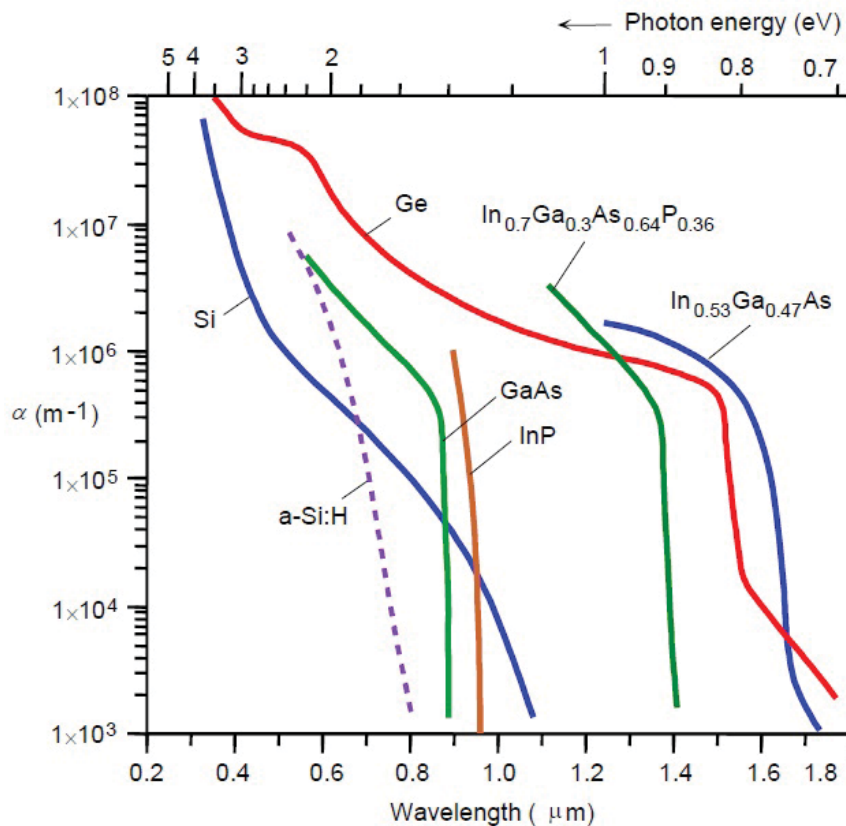


FIGURE 2.14 Coefficient d'absorption versus la longueur d'onde de différents matériaux semi-conducteurs [19].

Dans la cellule 3Js standard, les matériaux sont empilés d'une façon monolithique, ce qui fait que tous les matériaux sont connectés en série. Donc les différentes jonctions dans la cellule sont traversées par le même courant qui est limité par le plus faible courant produit par l'une des jonctions. Le courant produit par chaque jonction dé-

pend du nombre total de photons absorbés dans cette jonction et de l'efficacité de collection des photoporteurs. Ce courant peut être modifié en changeant l'épaisseur de la jonction. Les logiciels d'optimisation de structure cellule solaire doivent tenir compte de l'efficacité quantique externe de chaque sous-cellule et de l'évolution du nombre de photons et de l'énergie de ces photons au fur et à mesure qui progressent dans l'empilement de la structure multicouches. L'épaisseur d'une sous-cellule peut être minimale s'il y a beaucoup des photons dont l'énergie dépasse l'énergie de gap du matériau, ou si le coefficient d'absorption de ce matériau est très élevé, car le photon doit passer à travers moins de matière avant d'être absorbé. Cependant, si le coefficient d'absorption est faible, la couche doit être plus épaisse puisque le photon doit traverser beaucoup plus de matière avant qu'il soit absorbé. La figure 2.14 montre les coefficients d'absorption de plusieurs semiconducteurs en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie du photon. Par ailleurs, dans l'optimisation du rendement global de la cellule solaire il faut également tenir compte du fait que les pertes ohmiques ont tendance à augmenter lorsque les épaisseurs des sous-cellules augmentent.

Cellule solaire 3Js GaInP/GaAs/Ge

1. Choix des matériaux :

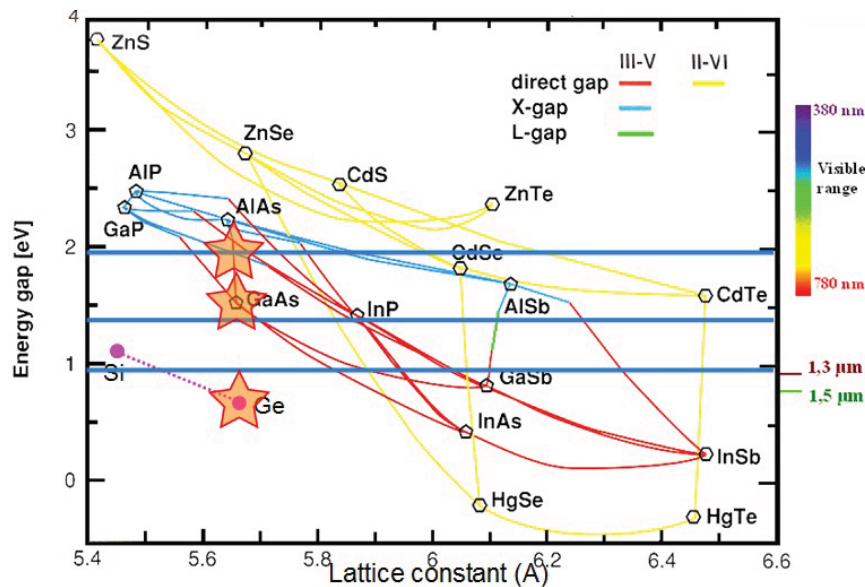


FIGURE 2.15 Combinaison idéale de l'énergie de gap dans une cellule 3Js [20].

La figure 2.15 montre par les lignes bleues la combinaison idéale de l'énergie de

gap dans une cellule 3Js pour atteindre une efficacité maximale. Tel que montré dans cette figure les énergies de gap de GaInP, GaAs et Ge sont proches de la combinaison idéale.

La structure de base de GaInP/GaAs/Ge est la plus utilisée présentement dans les cellules solaires 3Js. Comme mentionné précédemment, la haute efficacité de conversion résulte du bon compromis au niveau du choix des matériaux en fonction de leur énergie de gap, d'un bon accord de leur paramètre de maille et d'un bon accord du courant produit pour des épaisseurs raisonnables de matériau. La cellule du haut est constituée de GaInP ($E_g=1.9$ eV), elle absorbe les photons de hautes énergies dans l'ultraviolet et le visible du spectre solaire. La cellule de GaAs ($E_g=1.42$ eV), cellule intermédiaire, convertit la lumière située dans la gamme du proche infrarouge. La cellule de Ge, au bas de l'empilement, absorbe pratiquement tous les autres photons de plus faibles énergies, situés dans la gamme de l'infrarouge (entre 0.66 eV et 1.42 eV). De plus, ces trois matériaux ont des paramètres de maille similaires : 5.686 \AA pour le GaInP, 5.65 \AA pour de GaAs et 5.66 \AA pour le Ge.

2. Structure de la cellule 3Js GaInP/GaAs/Ge :

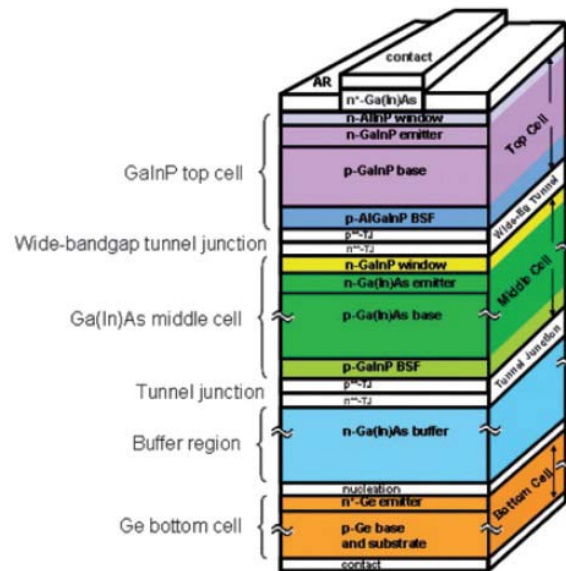


FIGURE 2.16 Structure d'une cellule photovoltaïque 3Js [21].

La figure 2.16 montre la structure d'une cellule solaire 3Js GaInP/GaAs/Ge. Les trois jonctions sont connectées par des jonctions tunnel qui assurent le transport des porteurs dans la structure. Une jonction tunnel est une jonction entre deux couches fortement

dopées P et N : la largeur de la région de déplétion est suffisamment faible pour que les porteurs puissent traverser cette région par effet tunnel. Les énergies de bande de valence et de conduction de part et d'autre de cette jonction tunnel se recoupent de sorte que les photoporteurs, de signes opposés et injectés via deux sous-cellules adjacentes, peuvent se recombiner sans perte d'énergie (sans émission de photons). Une redistribution des charges au niveau de la structure globale (difficile à illustrer schématiquement) se traduit par un photocourant net débité par la cellule. Pour un meilleur fonctionnement de la cellule 3Js l'énergie de gap de la jonction tunnel doit être supérieure à celle de la sous-cellule qui suit [134]. La jonction tunnel sépare le premier matériau dopé P du deuxième matériau dopé N et assure la connexion des jonctions P-N sans provoquer une chute de tension importante. La figure 2.17 montre le diagramme de bande d'énergie associé à la structure de la cellule 3Js GaInP/GaAs/Ge. Les porteurs sont créés dans les trois jonctions dépendamment de l'énergie du photon absorbé. Les électrons sont transportés vers la BC du côté N de la jonction de Ge et les trous sont transportés vers la BV du côté P de la jonction de GaInP avant d'être collectés. Le transport des porteurs entre les sous-cellules se fait par les jonctions tunnel.

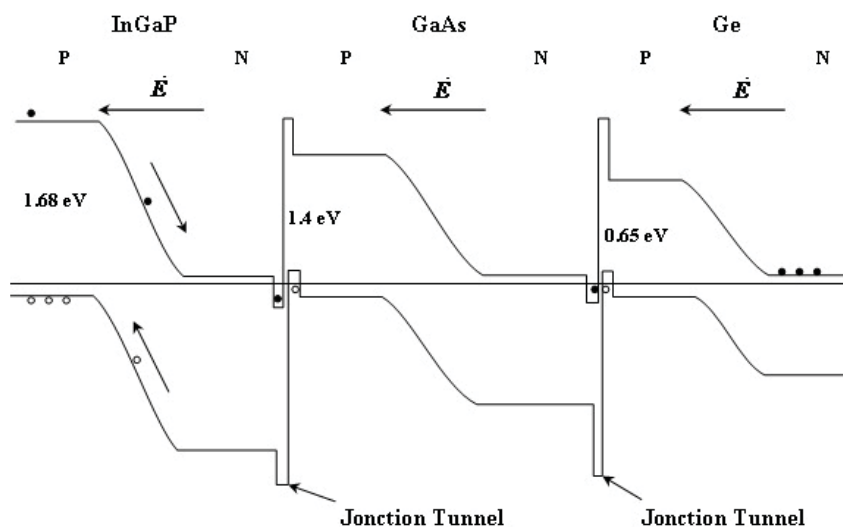


FIGURE 2.17 Diagramme de bande d'énergie d'une cellule photovoltaïque 3Js.

La région N^+ est généralement la couche "émetteur" de la jonction P-N. On utilise également une couche "de champ bloquant" arrière, désignée "back surface field" en anglais (voir schéma à la figure 2.18). Ayant un dopage et une épaisseur appropriés, ces

couches permettent d'assurer une meilleure collection des photoporteurs. Au niveau de l'émetteur les électrons sont transmis et les trous sont bloqués. Au niveau de la couche de champ bloquant arrière les trous sont transmis et les électrons sont bloqués (voir figure 2.18). Pour atteindre une telle sélectivité, il faut réduire considérablement la concentration des porteurs minoritaires dans les régions fortement dopées à l'égard de la base faiblement dopée [118]. La couche fenêtre située au-dessus de chaque émetteur permet de réduire les effets de recombinaison provenant des défauts de surface. La couche "buffer" (ou tampon en français) et la couche de nucléation déposées sur le substrat (ou cellule du bas) visent à améliorer la qualité épitaxiale de la structure. Pour minimiser la réflexion des photons incidents par la cellule solaire, un antireflet doit être fabriqué sur le dessus de cette cellule. L'antireflet est généralement constitué d'un empilement de deux couches diélectriques telles que $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, ZnS/MgF_2 ou $\text{SiN}:\text{H}$ [135]. Avec un tel antireflet la réflectivité chute d'environ 30% à moins de 1%. Notre groupe à l'Université de Sherbrooke a développé une autre alternative avec des matériaux plus standards ($\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$) [136].

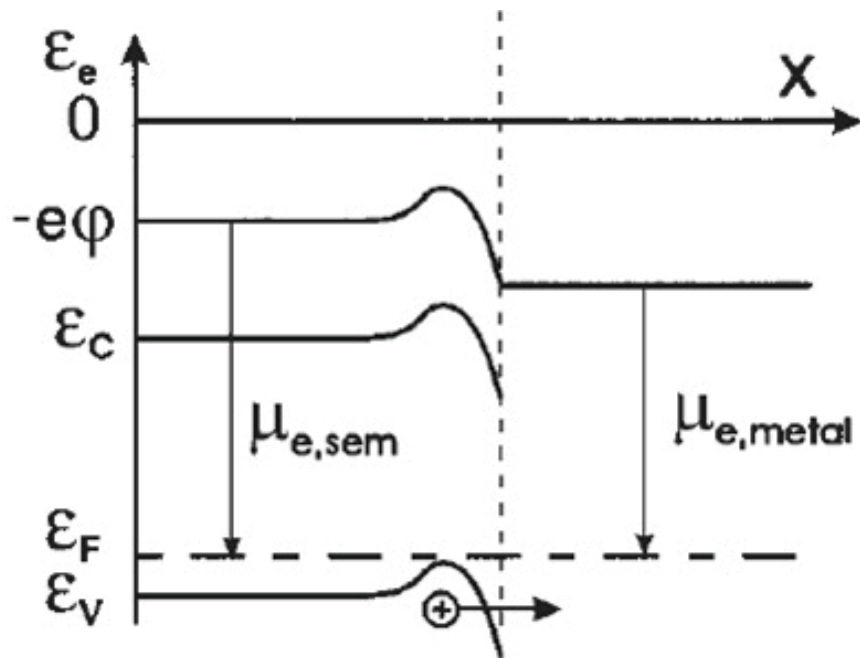


FIGURE 2.18 Diagramme de bande d'énergie d'une couche "de champ bloquant" arrière [22].

La figure 2.19 montre les efficacités quantiques relatives (normalisées) de chaque sous-cellule d'une structure GaInP/GaAs/Ge [23]. Chaque jonction absorbe les photons ayant une énergie supérieure ou égale à son énergie de gap.

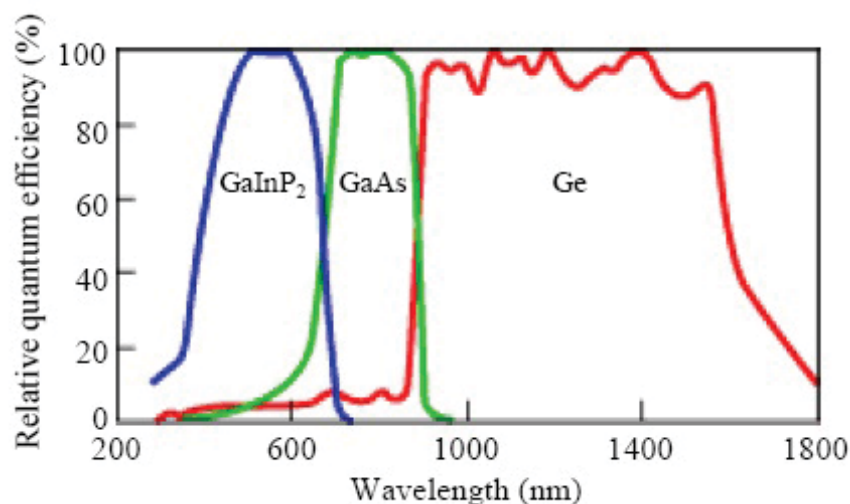


FIGURE 2.19 L'efficacité quantique relative de chaque couche de la cellule solaire 3Js GaInP/GaAs/Ge [23].

2.3 Limites et améliorations des cellules photovoltaïques 3Js GaInP/GaAs/Ge

2.3.1 Limites d'efficacité

Comme c'est montré dans la figure 2.15 les matériaux GaInP, GaAs et Ge sont proches de la combinaison idéale des énergies de gap d'une cellule 3Js, mais ils ne forment pas la structure idéale. La figure 2.20 montre le spectre solaire et les parties converties par une cellule 3Js de GaInP(1.9 eV) /GaAs(1.42 eV)/Ge(0.66 eV). La cellule intermédiaire de GaAs est la jonction limitant le courant. Les photons provenant d'une large partie (de 885 nm à 1800 nm) du spectre solaire ne sont pas absorbés par cette jonction et sont absorbés par la jonction de Ge : cette dernière produit deux fois plus de photocourant que la cellule de GaAs. Différentes approches peuvent être utilisées afin d'obtenir un meilleur accord de courant. Ces approches sont décrites à la section suivante.

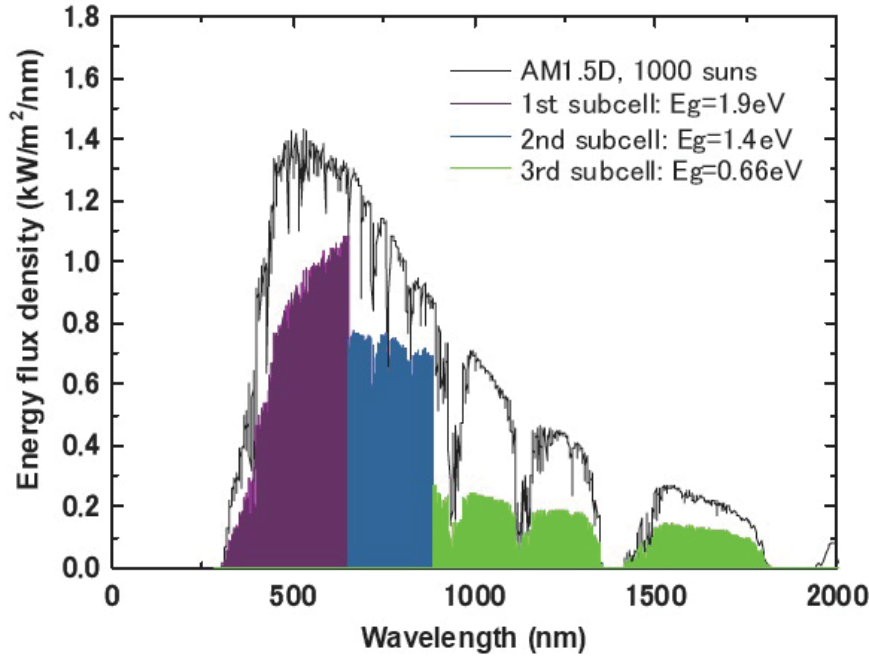


FIGURE 2.20 Spectre de rayonnement solaire de AM1.5D, 1,000 soleils et le spectre d'utilisation d'énergie par une cellule solaire 3Js AlIn-GaP(1.9eV)/GaAs(1.4eV)/Ge(0.66eV). L'efficacité de conversion calculée $\eta = 50.1\%$ ($\eta = 41.4\%$ sous AM1.5G, 1 soleil) [16].

2.3.2 Améliorations de l'accord du courant

Les approches classiques utilisées pour améliorer l'accord du courant dans la cellule 3Js GaInP/GaAs/Ge consistent en i) l'ajout d'une quatrième jonction avec une énergie de gap intermédiaire entre celle du GaAs et du Ge, ii) l'optimisation de la cellule intermédiaire, ou encore iii) l'insertion d'une bande d'absorption intermédiaire dans la jonction de GaAs.

Ajout d'une jonction avec $E_g = 1.0$ eV

- **Principe :**

Cette approche consiste à insérer une quatrième jonction avec une énergie de bande d'environ 1 eV. En effet, en se basant sur la combinaison idéale des énergies de gap dans une cellule 3Js (figure 2.15), l'énergie optimale de la jonction du bas est d'environ 1 eV. Théoriquement, l'ajout d'une telle jonction permet d'atteindre une efficacité de conversion de 47.7% [16]. La figure 2.21 montre le spectre solaire et

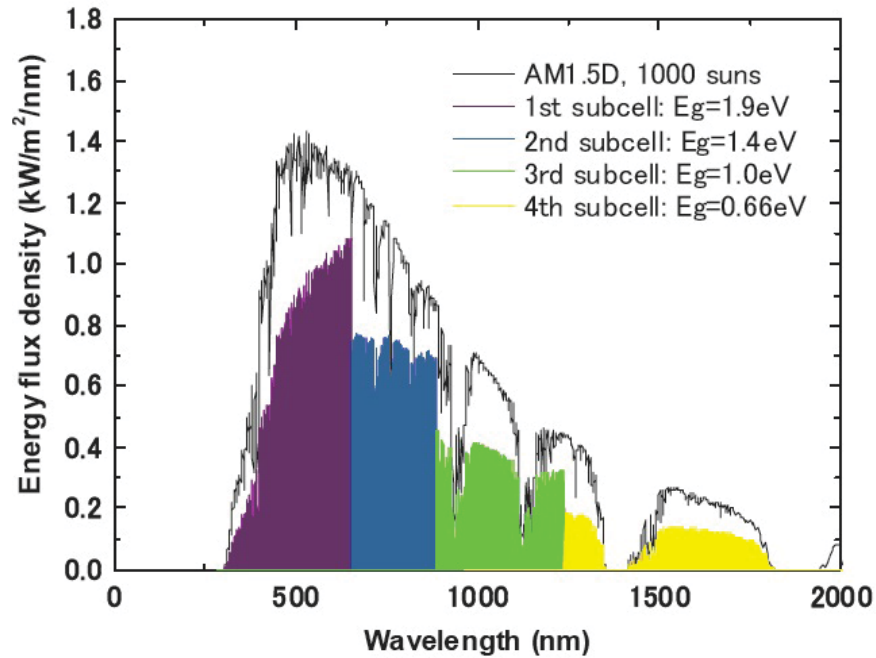


FIGURE 2.21 Spectre de rayonnement solaire de AM1.5D, 1,000 soleils et le spectre d'utilisation d'énergie par une cellule solaire 3Js AlIn-GaP(1.9eV)/GaAs(1.4eV)/1.0eV/Ge(0.66 eV). L'efficacité de conversion calculée $\eta = 60.9\%$ ($\eta = 47.7\%$ sous AM1.5G, 1 soleil) [16].

les parties utilisées par la cellule solaire GaInP (1.9eV)/GaAs (1.42eV)/1.eV/Ge (0.66eV). Les matériaux ayant une énergie de gap de 1 eV et en accord de maille avec le GaAs et le Ge ont été ainsi largement étudiés. Le GaInNAs est considéré comme le candidat le plus encourageant puisqu'il peut être en accord de maille avec le Ge et il peut avoir une énergie de gap de 1 eV [46–48]. Malgré les prévisions prometteuses de ce genre de cellule solaire, aucune amélioration de l'efficacité de conversion n'a été montrée par rapport aux cellules 3Js [49, 50].

- **Limitation :**

La limitation principale de ce type de structure, provient de la faible longueur de diffusion des photoporteurs dans la couche de GaInNAs qui est lié au faible temps de vie de ces porteurs. Plusieurs études ont montré que l'insertion d'azote dans la structure GaInNAs donnait lieu à la formation de divers centres de recombinaison non radiative ainsi qu'à une non-uniformité de composition limitant à la fois la mobilité et le temps de vie des photoporteurs [48–52]. D'autres matériaux à gap intermédiaire tels que ZnGeAs₂ et GaTlP₂ n'ont pas montré d'améliorations satisfaisantes [130].

Améliorations de la jonction de GaAs

1. 1^{ère} approche : Optimisation de la conception des couches existantes : Cellules métamorphiques

• Principe :

Cette approche consiste à augmenter la gamme d'absorption de la jonction du milieu via l'ajout d'indium. L'ajout de l'indium dans le GaAs diminue son énergie du gap ce qui permet à la jonction du milieu de produire plus de photocourant. L'ajout de quantités importantes d'indium permet théoriquement d'améliorer l'efficacité ; par exemple un ajout de 12% d'indium augmente l'efficacité de $\sim 2\%$ [54]. L'utilisation de $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ comme jonction du milieu permet de diminuer l'énergie de gap jusqu'à 1.18 eV. La gamme d'absorption de cette jonction s'étend jusqu'à 1051 nm au lieu de 873 nm (voir la figure 2.22). Ceci permet d'augmenter le photocourant produit par cette sous-cellule tout en diminuant les pertes par thermalisation dans la nouvelle zone d'absorption. Le groupe de Fraunhofer ISE a montré une efficacité de conversion de 41.1% avec une structure métamorphique (n'est pas en accord du paramètre de maille) $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$, la combinaison des énergies de gap est par contre idéale [24].

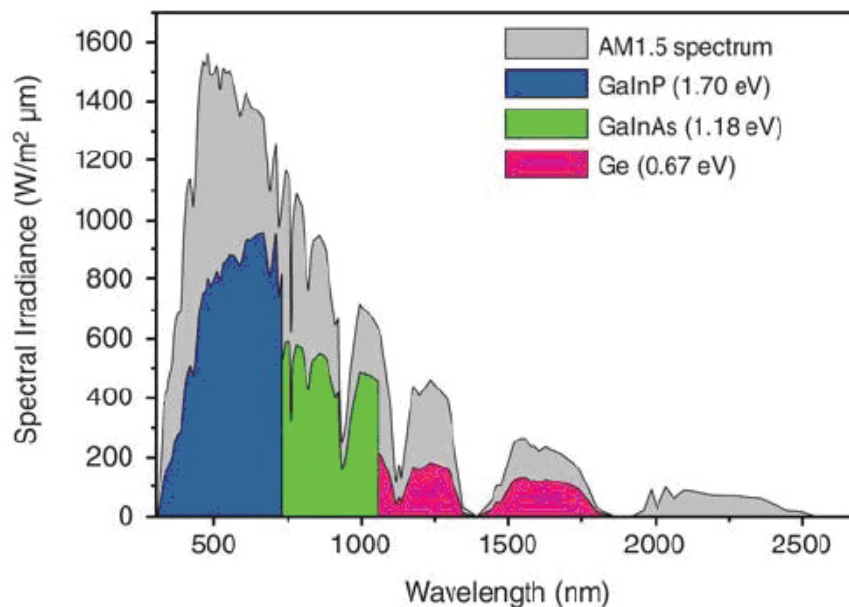


FIGURE 2.22 Spectre de rayonnement solaire d'AM1.5 et les parties du spectre qui peuvent, en théorie, être utilisées par une cellule solaire 3Js $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ [18].

- **Limitation :**

L'ajout d'indium provoque un désaccord de maille dans la structure. Le désaccord de maille entre l'InAs et le GaAs est d'environ 7%. Les couches de ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ crues sur GaAs seront donc contraintes et relaxeront leur énergie de déformation lorsque l'épaisseur déposée dépasse une certaine épaisseur critique. Cette relaxation se traduit par l'apparition de défauts ponctuels et de dislocations qui nuisent au rendement de conversion de la cellule. Donc le gain en efficacité résultant d'une plus grande absorption de photons est contrebalancé par la piètre qualité cristalline de cette couche. Afin de s'affranchir du problème de relaxation des contraintes, l'utilisation d'une couche métamorphique, appelée aussi couche d'adaptation de contrainte, devient nécessaire (voir figure 2.23). Celle-ci permet de compenser la contrainte tout en limitant la propagation des dislocations dans la couche active de la cellule solaire. En effet, la couche métamorphique présente un gradient de contrainte créé par une variation graduelle du paramètre de maille en variant progressivement la quantité d'indium. Les dislocations générées dans la couche tampon durant la relaxation de la contrainte, restent confinées aux interfaces entre les couches avec différentes quantités d'indium [24].

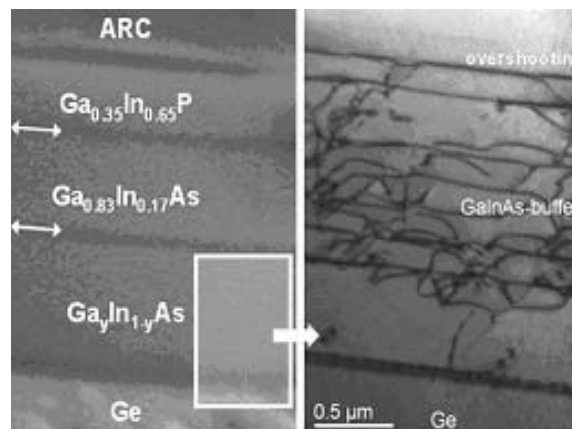


FIGURE 2.23 Image TEM (gauche) d'une structure epitaxiale avec substrat de Ge, couche tampon de $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$, cellule du milieu de $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$, cellule supérieure de $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}$ et couche antireflet (ARC). Les diodes tunnel sont marquées avec des flèches. Coupe transversale TEM (droite) avec un zoom dans la structure tampon métamorphique $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$. La densité des défauts dans les couches actives de cellule solaire est en dessous de 10^6 cm^{-2} [24].

2. 2^{ème} approche : Insertion d'une bande intermédiaire dans la jonction de GaAs

• Principe :

Cette approche, proposée en 1997 par Luque et Marti, consiste à insérer une bande intermédiaire dans la jonction de GaAs [43, 137, 138]. La BI (formée par le couplage des états discrets des BQs) vise à exploiter les photons ayant une énergie inférieure à l'énergie de gap de GaAs en permettant à la jonction du milieu d'absorber des photons énergétiques qui étaient absorbés par la jonction de Ge dans la structure 3Js. Ainsi, cette approche tend à augmenter le photocourant produit par la jonction de GaAs et d'améliorer l'accord du courant entre les trois jonctions. Théoriquement, une BI bien ajustée peut augmenter l'efficacité de conversion jusqu'à 63% [43].

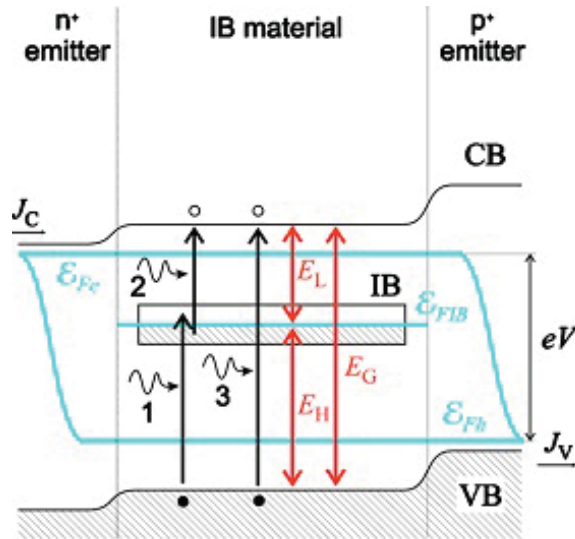


FIGURE 2.24 Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à BI de BQs sous illumination et sous une polarisation en direct. E_G est le gap, E_L et E_H les gaps sous-bande; ϵ_{FIB} , ϵ_{Fc} , et ϵ_{Fh} sont les quasi-niveaux de Fermi associés à la BI, BC, et BV, respectivement [25].

La figure 2.24 montre un schéma de bande d'énergie avec une bande intermédiaire comprise dans le gap du matériau hôte (GaAs dans notre cas). Si le photon a une énergie supérieure à l'énergie de gap du GaAs il sera directement absorbé par le GaAs en excitant un électron de la BV à la BC (3). Un processus d'absorption à deux photons d'énergies inférieures à l'énergie du gap (1 et 2) peut également contribuer un photocourant délivré par la cellule. Dans le cas de BQs, un autre mécanisme peut aussi contribuer au photocourant : lorsqu'un photon de faible énergie est absorbé, la paire électron-trou peut contribuer au photocourant si ces

porteurs arrivent à s'échapper de cette région de confinement.

- **Limitation :**

Cette approche a attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche [31, 34, 58, 98, 139, 140] dans le monde. Malgré les attentes élevées, les cellules solaires à BQs d'InAs insérées dans une jonction de GaAs n'ont pas montré des efficacités qui dépassent celles de simple jonction à GaAs [31, 55–58]. Une des causes observées de cette plus faible efficacité est liée à une réduction du V_{CO} . Cette diminution de la tension de circuit ouvert suite à l'intégration d'une BI a été observée par plusieurs auteurs dans le cas d'une simple jonction [30, 31, 34, 141, 142]. Par contre, dans une cellule 3Js conçue en accord de courant, l'amélioration du photocourant dans la cellule du milieu de GaAs peut surpasser l'inconvénient lié aux pertes mineures de tension dans la cellule intermédiaire [143].

2.4 Cellules simple jonction de GaAs à boîtes quantiques InAs

Dans ce travail de thèse, nous avons inséré des nanostructures 3D dans une simple jonction de GaAs afin d'augmenter le photocourant produit par celle-ci. Une revue des études de l'impact de l'intégration des BQs InAs/GaAs dans une cellule simple jonction de GaAs sur les propriétés des matériaux et sur les caractéristiques du dispositif est présentée dans cette section.

2.4.1 Principe

La figure 2.25 montre le diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à PQs (ces puits quantiques sont des zones de confinement 3D dans le cas de BQs). La cellule solaire est formée par une jonction P-I-N de GaAs avec des BQs insérées dans la zone intrinsèque. Les BQs créent des états disponibles dans le gap du GaAs. Suite à l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure au gap de la BQ (en incluant les énergies des états confinés), une paire électron-trou est créée. L'activation thermique permet aux porteurs de s'échapper de la région de confinement des BQs (les électrons passent vers la BC du côté N et les trous vers la BV du côté P) afin d'être collectés. Idéalement, les porteurs photogénérés dans les

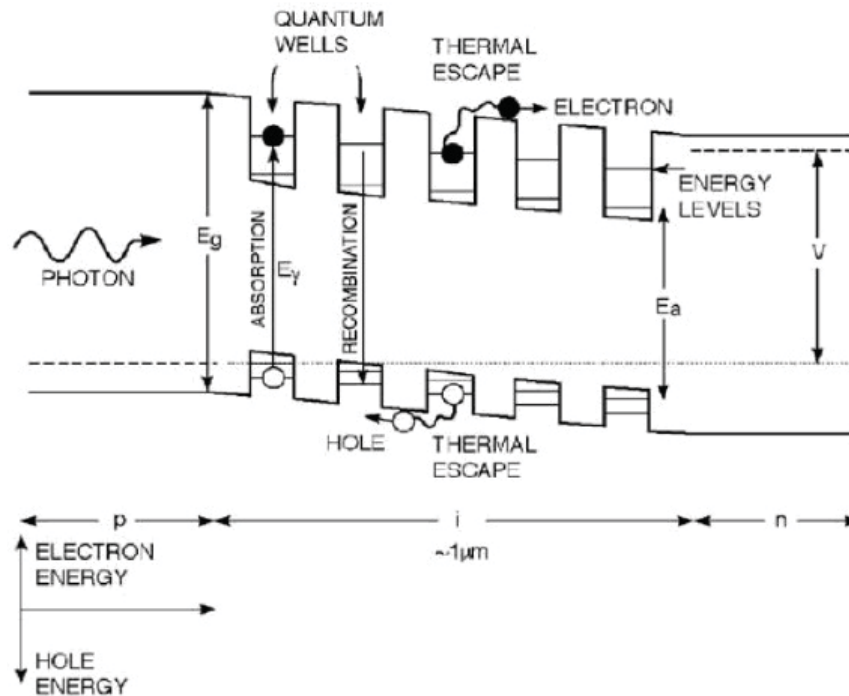


FIGURE 2.25 Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à puits quantiques [26].

BQs vont augmenter le photocourant total et ce en maintenant la même tension en circuit ouvert du matériau original (GaAs).

Pour une bonne efficacité de conversion, les porteurs doivent être collectés avant de se recombiner. Les dimensions des BQs et la qualité cristalline de la structure sont autant de facteurs qui peuvent influencer l'efficacité de collection des charges. Par ailleurs, il faut une grande densité de BQs afin d'augmenter l'absorption des photons de plus faible énergie : ceci peut être assuré par un empilement vertical de plusieurs plans de BQs. En général, l'efficacité de collection diminue avec le nombre de plans de BQs, de sorte qu'il faut trouver un bon compromis entre efficacité d'absorption et efficacité de collection des charges.

2.4.2 Aspects de base des cellules solaires à BQs

1. Influence des énergies de confinement :

Les dimensions et la composition des BQs déterminent les hauteurs de barrière de confinement que les photoporteurs doivent franchir afin d'être extraits de ces zones de confinement. La figure 2.26 illustre un diagramme de bande d'une structure

à puits quantiques multiples. Les photoporteurs peuvent être extraits du BQ par l'intermédiaire d'une excitation thermique, optique, ou de transport tunnel [25, 29, 31]. L'échappement de ces photoporteurs vers la bande de conduction du GaAs contribue au courant délivré par la cellule.

Plusieurs groupes ont réalisé ce type de cellule à BQs d'InAs insérées dans un semiconducteur hôte de GaAs [6, 31, 144–146]. La plupart des études réalisées jusqu'à maintenant ont montré que l'efficacité de telles cellules reste inférieure à celle des cellules simple jonction de GaAs. L'efficacité d'extraction des charges photogénérées dans les zones de confinement semble être la raison principale des faibles efficacités observées jusqu'à maintenant [147]. Notons toutefois qu'on peut aisément contrôler le degré d'extraction des charges en diminuant les hauteurs des barrières de potentiel, au détriment de l'absorption des photons de plus faibles énergies. La structure exacte des cellules solaires à BQs de la compagnie Cyrium Technologies [148] n'est pas parfaitement connue (secret industriel) mais les chercheurs semblent avoir opté pour une telle approche visant à sacrifier quelque peu l'absorption pour une plus grande efficacité d'extraction des charges. L'autre raison pour ce choix est aussi guidée par la bande d'absorption de l'atmosphère terrestre qui est telle d'une partie du rayonnement solaire autour à $1\ \mu\text{m}$ est simplement bloquée. Il existe présentement différentes approches permettant de modifier les énergies de confinement des porteurs : choix du matériau de base, contrôle des paramètres de croissance, procédé d'interdiffusion de puits quantique, etc. L'impact de ces énergies de confinement sur les caractéristiques de cellules solaires mérite d'être étudié avec plus de précision. On s'attend à ce que l'allure du diagramme de bande et les conditions d'opération de la cellule solaire aient une influence sur l'importance de chacun des mécanismes possibles d'échappement des porteurs des BQs.

2. Activation assistée par absorption de photons :

L'échappement de porteurs assisté par l'absorption d'un second photon nécessite la présence d'un grand nombre de photons de faibles énergies (dans une gamme, plus faible que la gamme utilisée dans l'expérience). La tension circuit-ouvert V_{CO} de la cellule solaire peut être préservée par ce mécanisme puisque l'énergie libre des deux photons impliqués est utilisée pour produire le travail électrique (voir la section suivante). La transition de la BI vers la BC via le mécanisme optique est faible et généralement remplacée par les autres mécanismes d'échappement des porteurs.

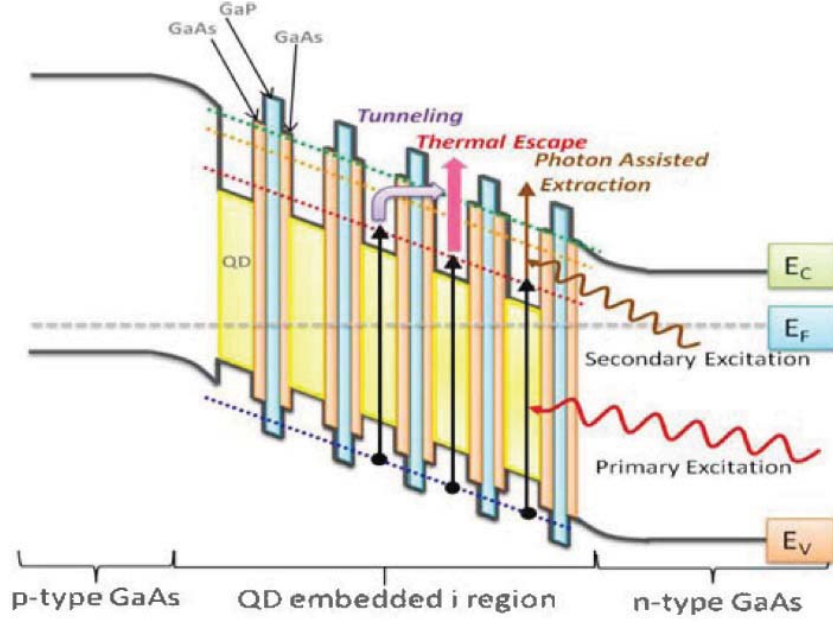


FIGURE 2.26 Concept schématique de la bande d'énergie d'une cellule solaire à QD avec trois les mécanismes d'échappement des transporteurs [27].

3. Activation par effet thermique ou par effet tunnel :

Ce sont les mécanismes qui dominent la transition de la BI vers la BC dont l'importance peut être contrôlée via le design de la structure de cellule solaire et/ou la température de fonctionnement [149, 150]. La figure 2.27 montre le trajet que le porteur effectue pour s'échapper des niveaux confinés des BQs.

L'activation thermique consiste au passage de l'électron d'un niveau confiné d'une BQ vers la BC sous une excitation thermique. Ce processus est plus important sous l'application d'un champ électrique et quand la hauteur de barrière est faible : c'est l'effet Poole-Frenkel. Le temps de l'échappement thermique est donné par [151, 152] :

$$\frac{1}{\tau_{th}} = \frac{1}{L_z} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_Q}} \exp\left(-\frac{\Delta E_h}{kT}\right), \quad (2.50)$$

avec m_Q la masse effective du porteur confiné, L_z la largeur de la barrière, ΔE_h l'hauteur de la barrière en présence d'un champ électrique F mesuré depuis une énergie sous-bande n_{th} , k la constante de Boltzmann et T la température. Comme cette équation le montre, le facteur le plus important qui détermine l'efficacité de ce processus est la profondeur de confinement quantique des niveaux d'énergie des

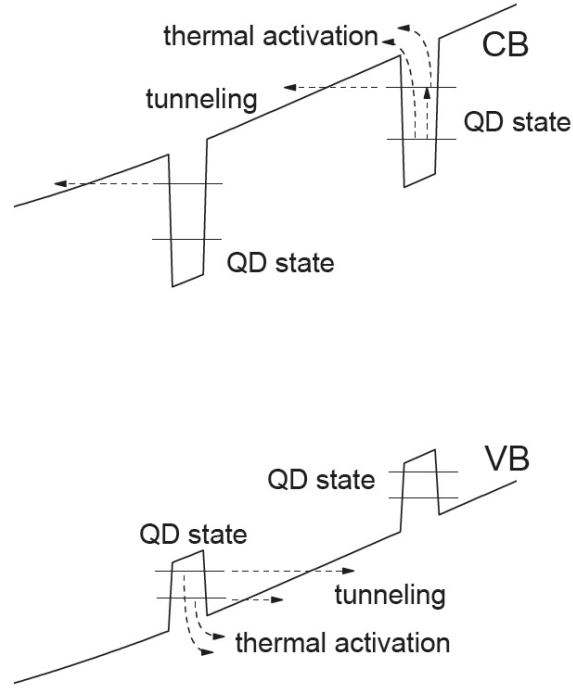


FIGURE 2.27 Schéma illustrant le principe des mécanismes d'activation thermique et d'effet tunnel par lesquels les porteurs sont extraits des BQs [28].

photoporteurs. À la température ambiante, l'activation thermique est le mécanisme dominant de l'échappement des porteurs de la BI à la BC.

L'effet tunnel désigne le passage de l'électron d'un niveau confiné d'une BQ vers la BC à travers la barrière triangulaire formée par le champ électrique intrinsèque. Si les BQs sont rapprochées verticalement et leurs énergies coïncident, ce mécanisme désigne aussi le passage d'un électron, par exemple, de l'état fondamental d'une boîte à travers la couche de GaAs vers les états excités de la prochaine BQ, et ensuite à la barrière. L'électron, grâce à sa fonction d'onde, peut franchir la barrière de potentiel même si son énergie ne le permet pas. Le temps de l'échappement par l'effet tunnel est donné par l'équation suivante [151, 152] :

$$\frac{1}{\tau_{tun}} = \frac{1}{L_z} \frac{n\pi\hbar}{2m_Q} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^b \sqrt{2m_b(qV(z) - E_n - qFz)} dz\right), \quad (2.51)$$

avec m_b la masse effective du porteur dans la barrière et $V(z)$ un potentiel arbitraire entre 0 et ΔE_h . Les porteurs dans les BQs sont confinés selon la direction z . Cette équation montre que l'effet tunnel est indépendant de la température et qu'il dépend

fortement de la hauteur de barrière, de la largeur de la barrière et du champ électrique.

4. Mécanismes de recombinaison des porteurs :

Les photoporteurs qui se recombinent dans les BQs ou dans les barrières de GaAs, ne contribuent pas au photocourant. Ces mécanismes de recombinaison peuvent être radiatifs ou non radiatifs. La durée de vie d'un photoporteur correspondant au temps moyen de recombinaison électron-trou après excitation. La durée de vie radiatif des photoporteurs (ou porteurs en excès) dans la BQ dépend fortement du degré de confinement qui agit sur le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. En général, plus le confinement est fort plus la durée de vie est faible. Les porteurs en excès éjectés des BQs peuvent se recombiner radiativement ou non-radiativement dans les barrières de GaAs, ou encore être recapturés par les BQs pour se recombiner dans celles-ci. Notons toutefois que le processus de capture par les BQs et de relaxation inter-niveaux dans les BQs est ralenti par l'effet de phonon bottleneck. Cet effet empêche la relaxation de l'énergie des porteurs vers des états confinés de plus basses énergies lorsque la séparation entre les états devient plus faible que l'énergie des phonons optiques (36 meV dans le GaAs) : l'interaction électron-phonon est alors largement réduite. Pour une structure de niveaux confinés appropriés, l'effet de phonon bottleneck améliore l'efficacité d'extraction des porteurs au détriment des mécanismes de recombinaison électron-trou dans les BQs.

Certains complexes de défauts ponctuels (lacune-interstitiels, par exemple) de même que les défauts étendus comme des dislocations sont des centres de piégeage et de recombinaison non-radiative des porteurs. La densité de défauts ponctuels dépend des conditions de croissance, de même que du niveau de dopage des couches. La densité de dislocations peut dépendre de la qualité du substrat utilisé ; généralement le dépôt d'une couche tampon nous affranchit du problème lié à la propagation des dislocations à partir du substrat. Dans le cas du dépôt de couches en désaccord de maille par rapport au substrat, la quantité de dislocations va également dépendre du degré de relaxation de la contrainte dans ces couches. Dans tous les cas, ces centres de recombinaison non-radiative vont limiter l'efficacité de conversion de la cellule.

À forte densité de photoporteurs, des mécanismes de recombinaison bande à bande de type Auger peuvent également survenir. Contrairement aux mécanismes d'émission bande à bande, ces mécanismes d'interaction à trois corps sont non radiatifs. Dans les cellules solaires à forte concentration de lumière, ces mécanismes de recombinaison peuvent être une limitation au rendement de conversion.

2.5 Origine de la dégradation de V_{CO} pour les cellules solaires à BQs

Afin d'améliorer l'efficacité de la cellule simple de GaAs en insérant une BI, il faut augmenter le photocourant produit en préservant la tension. La tension aux bornes de la cellule est donnée par (Fig.2.24) :

$$V = \frac{\varepsilon_{Fe} - \varepsilon_{Fh}}{e}, \quad (2.52)$$

Dans le cas idéal (Fig2.24), chaque bande doit être décrite par son propre quasi-niveau de Fermi (ε_{Fe} , ε_{Fh} et ε_{IB} pour la BC, BV et BI, respectivement). Physiquement, cela signifie que le temps nécessaire pour qu'un électron relaxe dans chaque bande est beaucoup plus petit que le temps nécessaire pour qu'il se recombine entre les bandes. Les prototypes des cellules solaires à BI de BQs ont permis de montrer les principes de fonctionnement du modèle de cellules solaires à BQs mais ils souffrent encore des mécanismes de pertes parasites. En particulier, il a été constaté que les populations électroniques de la BC et de la BI ne peuvent pas se diviser suffisamment. Ce qui empêche la scission des deux quasi-niveaux de Fermi (Fig.2.29.a). Pour expliquer cette anomalie, Marti *et al.* ont étudié l'absorption de photon assurant le passage des porteurs de la BI vers la BC [29]. Pour une seule BQ, l'absorption de photon implique une transition entre un état confiné dans la BQ et un état étendu dans la BC. Le chevauchement de ces fonctions d'onde est faible (BI et E_2 dans Fig2.28.a). Pour un ensemble de BQs, les fonctions d'onde sont délocalisées, formant un continuum d'états. L'augmentation de du chevauchement entre les fonctions d'onde peut renforcer le coefficient d'absorption (Fig2.28.b). L'absorption des photons nécessite aux BQs d'être physiquement très ordonnées et poussées suffisamment proches pour que les différentes fonctions d'ondes commencent à chevaucher, formant ainsi un continuum "mini-bande" dans la cellule solaire idéale à BI de BQs. C'est le défi des techniques de croissance courantes de satisfaire la demande de former une "mini-bande" avec une concentration de porteurs à moitié remplie [25, 153].

Dans la figure 2.24, les transitions par absorption de photons sont seulement importantes pour une gamme restreinte d'énergie limitée par les transitions d'énergie les plus faibles. Ceci est favorable parce que leurs coefficients d'absorption ne se chevauchent pas avec ceux des transitions de la BV à BI, et encore moins pour les transitions de la BV à la BC.

Les prototypes des cellules solaires ont montré que le mécanisme d'absorption de photons

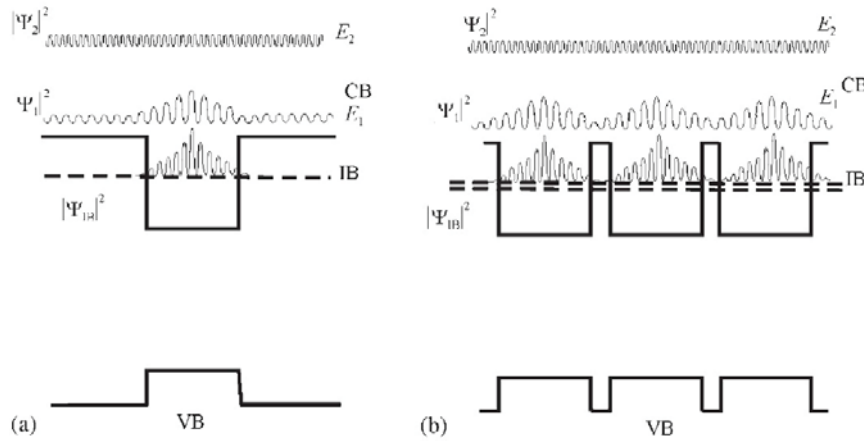


FIGURE 2.28 (a) Forme qualitative des fonctions d'onde des électrons dans l'état confiné d'une BQs et dans la BC. Le niveau E_1 est supposé d'être localisé proche du bord de la BC cependant le niveau E_2 est loin du bord de la BC et se rapproche de la fonction d'onde d'un électron libre. (b) Les fonctions d'onde d'un ensemble de BQs [29].

est négligeable et aussi dominé par les mécanismes d'échappement thermique et par effet tunnel. Ceci est dû à :

- À la température ambiante, l'activation thermique domine les mécanismes d'échappement des porteurs.
- L'échappement par effet tunnel se produit quand la largeur de barrière est faible. Il peut s'effectuer de la BQ vers la barrière ou entre l'état fondamental d'une BQ à travers la couche de GaAs vers les états excités d'une autre BQ et de là vers la barrière.
- Une telle transition optique devient importante seulement pour des énergies de photons dans une gamme, plus faible que la gamme utilisée dans l'expérience de l'efficacité quantique.

Antolin *et al.* ont étudié à travers deux prototypes de cellules solaires à BQs l'effet de ces mécanismes d'échappement sur la dégradation de V_{CO} [25]. Sachant que le mécanisme d'échappement thermique est dominant, une faible température de fonctionnement a été utilisée pour bloquer ce type d'échappement. La figure 2.29 montre deux diagrammes de bandes simplifiés de prototypes de cellules solaires à BI de BQs sous les conditions de circuit-ouvert. Dans le premier prototype les multicouches de BQs sont séparées seulement par 10 nm de GaAs (Fig.2.29.a). La transition des porteurs de la BI à la BC se fait par effet tunnel. Le passage tunnel comme l'activation thermique empêche la division de la population électronique et ainsi entrave la scission de quasi niveau de Fermi entre la BI et la

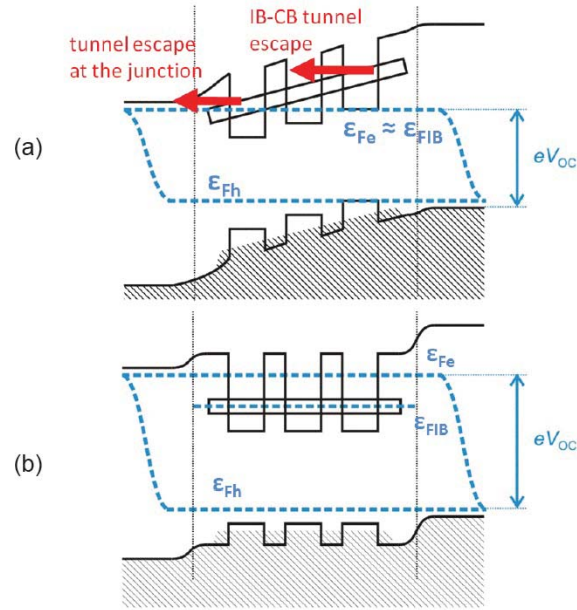


FIGURE 2.29 Diagrammes de bandes simplifiés des prototypes de cellules solaires à BI de BQs sous les conditions de circuit-ouvert : (a) ne conserve pas le V_{CO} dû à l'échappement par effet tunnel de BI vers BC ; (b) se comporte comme une cellule solaire à BI, conservation de V_{CO} [25].

BC. La tension V_{CO} est abaissée. Pour que l'absorption optique dans la transition BI-BC soit favorisée, il faut supprimer les autres mécanismes d'échappement des porteurs de la BI-BC. À cette fin, un deuxième prototype est proposé où les multicouches de BQs sont séparées par 84 nm (Fig.2.29.b). Le passage des porteurs de la BI à la BC ne peut se faire que par l'absorption d'un photon. Dans cette situation, l'énergie libre des deux photons est utilisée pour produire le travail électrique. Les quasi-niveaux d'énergie de la BI et de la BC sont bien séparés. Chaque bande possède une population électronique. La cellule solaire possède ainsi trois quasi-niveaux de Fermi E_{FV} , E_{BI} et E_{FC} de la BV, BI et BC, respectivement. La tension V_{CO} est ainsi préservée. Pour assurer la conservation de V_{CO} dans la cellule solaire à BQs, chaque bande doit avoir son propre quasi-niveau de Fermi. Dans ces conditions, l'extraction des porteurs doit être assistée par voie optique.

2.6 Revue sur les cellules solaires à BQs

Les recherches sur l'insertion des BQs dans les cellules solaires attirent de plus en plus l'attention de groupes de recherche [6, 31, 58, 144–146]. Dans cette section, les travaux les plus importants effectués sur les cellules solaires à BQs seront présentés.

2.6.1 Effet de la contrainte sur les caractéristiques de la SC

Une grande densité de BQs dans la région active d'une cellule solaire est nécessaire pour augmenter le photocourant généré. Une absorption importante provenant de la BI peut être assurée par un empilement vertical de plusieurs couches de BQs. Comme c'est déjà mentionnée dans le premier chapitre, la croissance des multicouches de BQs est accompagnée par une accumulation de contrainte et une génération conséquente des défauts et des dislocations dans l'empilement. Les caractéristiques des cellules solaires restent néanmoins fortement dépendantes de la qualité structurale globale de la structure de multicouches de BQs. Ainsi une dégradation de sa qualité cristalline limite les performances du dispositif. La figure 2.30 (a) montre l'EQE d'une cellule solaire à 5 empilements de BQs d'InAs insérées dans la région intrinsèque d'une jonction P-I-N de GaAs (courbe rouge) et d'une cellule de référence formée par une jonction P-N de GaAs (courbe noire). Contrairement à l'EQE de la cellule de référence de GaAs, qui chute à partir 873 nm ($E_g = 1.42$ eV), la cellule solaire à BQs montre une réponse spectrale étendue pour des longueurs d'onde plus grandes due à l'absorption des photons de faibles énergies par les BQs. Une réduction de l'EQE est observée pour les longueurs d'onde en bas de 873 nm provoquée par la dégradation de la structure suite à l'insertion des BQs [141, 154]. La dégradation de l'EQE dans le visible a pour effet de réduire le rendement de conversion du dispositif (figure 2.30 (b)). Théoriquement, une augmentation du photocourant produit par la cellule est prévue en insérant des BQs, ce qui n'est pas le cas ici malgré l'élargissement de la réponse spectrale. L'augmentation de l'absorption pour un empilement de 5 plans de BQs est d'environ 2%. Cette augmentation ne permet pas de compenser pour la perte d'efficacité quantique qui est liée aux dislocations produites suite à l'insertion de couches contraintes dans la structure de la cellule. Pour améliorer le photocourant, il faut donc augmenter le nombre de plans des BQs tout en minimisant la contrainte dans la structure [141].

La réduction de V_{CO} observée est commune pour toutes les cellules solaires à BQs [30,31,34, 141, 142]. La chute de V_{CO} est attribuée à deux comportements : 1) Avec la gamme d'énergie et la température utilisées dans ce type des expériences, l'échappement thermique domine les mécanismes de transition des porteurs des BQs vers la BC et 2) la réduction du temps de vie des photoporteurs liée à la présence de dislocations dans la cellule (Eq.2.46) [31, 141, 155]. Les dislocations produites lors de la croissance des multicouches de BQs limitent le rendement de conversion des cellules solaires à BQs. Ces cellules n'ont jamais surpassé l'efficacité des cellules conventionnelles de GaAs [31,55–58]. Plusieurs groupes de recherche travaillent présentement à développer des techniques de contrôle de la contrainte dans la structure multicouches des cellules afin d'éviter la génération de dislocations.

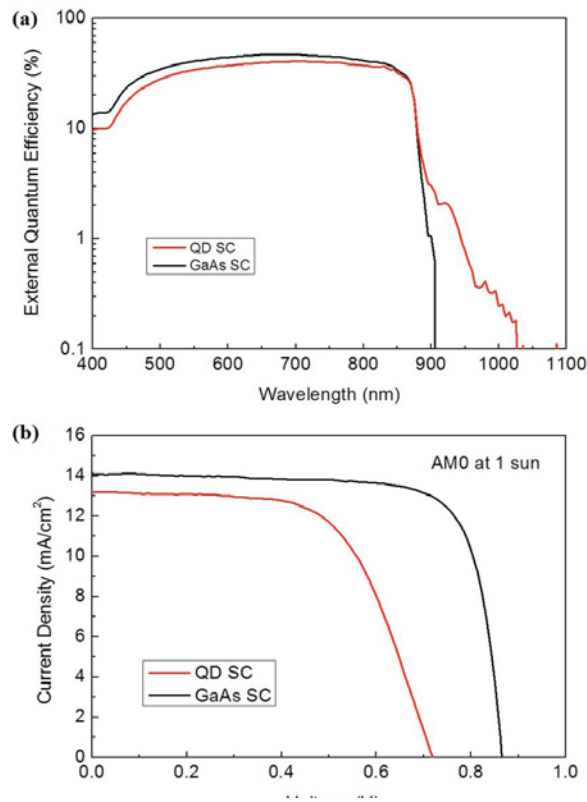


FIGURE 2.30 (a) EQE et courbes de la densité de courant vs la tension (b) d'une cellule solaire à 5 empilements de BQs d'InAs (courbe rouge) et d'une cellule de référence de GaAs (courbe noire) [30].

2.6.2 Contrôle de contrainte dans les cellules solaires à BQs

Afin de surmonter les problèmes provenant de la relaxation de la contrainte dans les cellules solaires à BQs, deux techniques ont été utilisées [5, 7, 9, 31, 32, 34, 58, 98, 146, 156].

Technique de compensation de contrainte

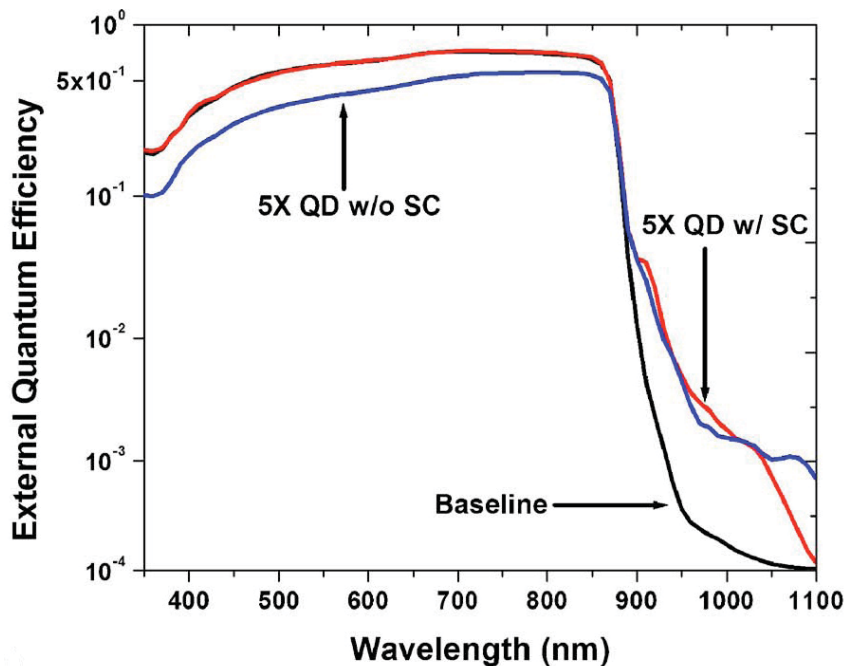


FIGURE 2.31 EQE de la cellule de référence de GaAs et de deux cellules à 5 empilements de BQs avec et sans couches de compensation de contrainte [31].

Plusieurs groupes ont utilisé cette technique [5–7, 31, 32, 58, 98, 146, 156] qui consiste à insérer des couches élastiques (tensile) entre les différents plans de BQs afin de compenser la contrainte compressive dans l’empilement des BQs et donc de supprimer la formation des défauts dans la cellule solaire. Plusieurs matériaux ont été utilisés pour compenser la contrainte dans le système InAs/GaAs tels que le GaP, le GaInP et le GaNAs [5–7, 31, 32, 58, 89, 93–98, 146]. Nuntawong *et al.* ont montré une réduction de plus que 35% de la contrainte compressive en utilisant des couches de compensation de contrainte de GaP [89].

La figure 2.31 montre l’EQE des trois cellules : une cellule solaire de référence de GaAs sans BQs, une cellule à cinq plans de BQs d’InAs/GaAs sans couches de compensation de

contrainte, puis une cellule à BQs équivalente avec couche de compensation de contrainte. Les deux cellules à 5 couches de BQs montrent une réponse spectrale plus étendue que celle de la cellule de référence (au-dessus de 873 nm). Malgré que les deux cellules montrent une EQE améliorée par rapport à celle de GaAs dans la région de l'IR proche, la cellule à BQs sans couche de compensation de contrainte montre une EQE réduite dans la gamme d'énergie supérieure au gap du GaAs. La cellule à BQs avec couche de compensation de contrainte présente une EQE comparable à celle de la cellule de GaAs dans cette gamme d'énergie. Ces résultats montrent bien le potentiel de cette technique.

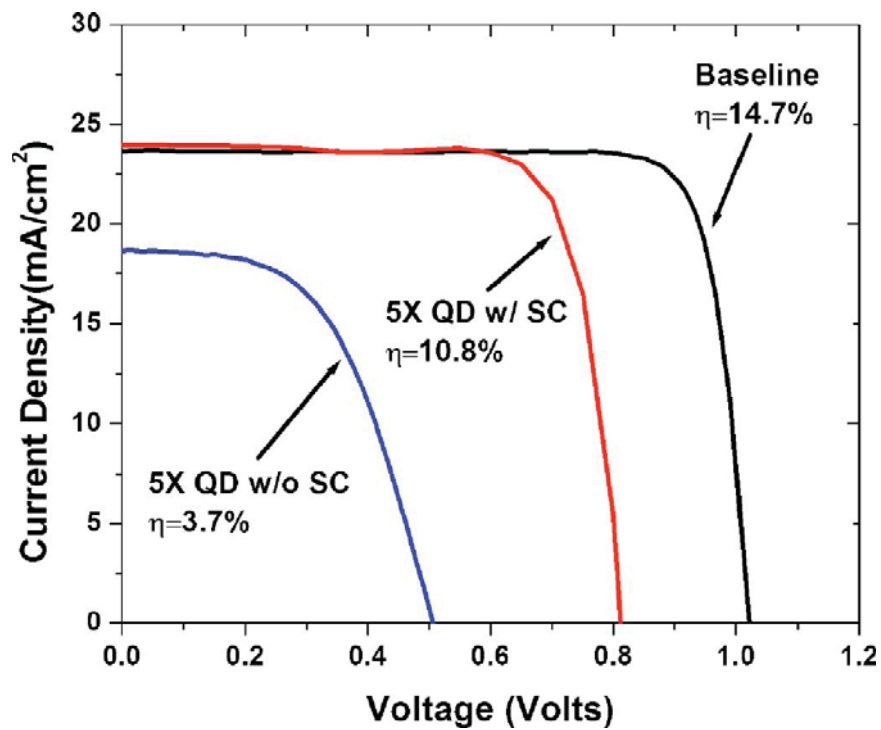


FIGURE 2.32 Courbes de la densité de courant vs la tension de la cellule de référence de GaAs et de deux cellules à 5 empilements de BQs avec et sans couches de compensation de contrainte [31].

La figure 2.32 montre les caractéristiques I(V) des trois cellules solaires. L'ajout de 5 plans de BQs non compensées dans la cellule solaire de GaAs provoque une diminution substantielle de la performance globale de la cellule. Comme mentionnée plus haut, les dislocations résultantes de la relaxation de contrainte dans la cellule provoque la dégradation d' I_{CC} et diminue davantage la V_{CO} . L'insertion des couches de compensation de contrainte a montré une amélioration d' I_{CC} et de V_{CO} . En effet, ces couches qui visent à diminuer la

contrainte accumulée dans la structure restreignent la formation de dislocations qui agissent comme des centres de recombinaison non radiative des photoporteurs. L' I_{CC} s'est améliorée dans la mesure où il y a eu une légère augmentation par rapport à la cellule de référence. Cette augmentation d' I_{CC} est due à la contribution des BQs dans le photocourant et à l'amélioration de la durée de vie dans l'émetteur [157]. L'amélioration de la durée de vie des porteurs explique aussi l'augmentation observée de V_{CO} .

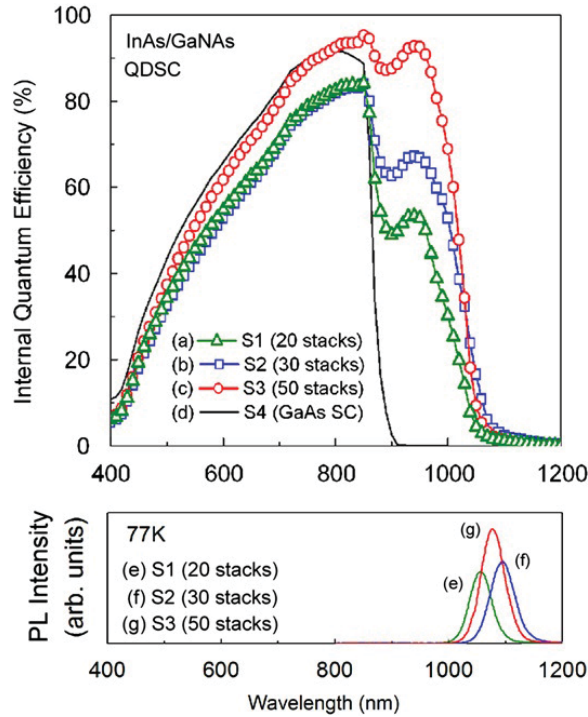


FIGURE 2.33 (a)-(c) montrent L'IQE mesurée pour des cellules solaires à BQs :S1 (20 empilements), S2 (30 empilements) et S3 (50 empilements), respectivement, et (d) est pour S4 (cellule de référence de GaAs). (e)-(g) montrent les spectres PL à 77 K pour S1, S2 et S3 [32].

Cette technique de compensation de contrainte offre la possibilité de fabriquer des cellules solaires avec un très grand nombre de couches de BQs. De tels empilements ont été fabriqués et une conservation de la qualité cristalline a été observée même après 50 et 100 plans de BQs [32, 156]. La figure 2.33 montre l'IQE et les spectres de PL à 77K de trois cellules à 20, 30 et 50 plans de BQs d'InAs/GaAs et d'une cellule solaire de référence de GaAs sans BQs. Les mesures d'IQE montre qu'en plus du pic d'absorption provenant des couches de compensation de contrainte de GaNAs situé à 980 nm, la réponse spectrale s'étend de 873 nm pour la cellule de référence jusqu'à 1200 nm pour les cellules à BQs. Ceci est dû

à l'absorption des photons de faible énergie par les BQs et la couche de mouillage. Les spectres de PL montrent une raie d'émission unique (autour de 1079 nm) provenant des recombinaisons électrons-trous dans les BQs d'InAs. La raie d'émission en PL est en bon accord avec le bord d'absorption de la cellule solaire à BQs. Par ailleurs, l'intensité de PL et la valeur de l'IQE à 950 nm montrent une augmentation monotone avec le nombre de plans de BQs. Ces observations indiquent que la technique de compensation de contrainte est efficace et préserve une haute qualité cristalline de la cellule même après 50 plans de BQs.

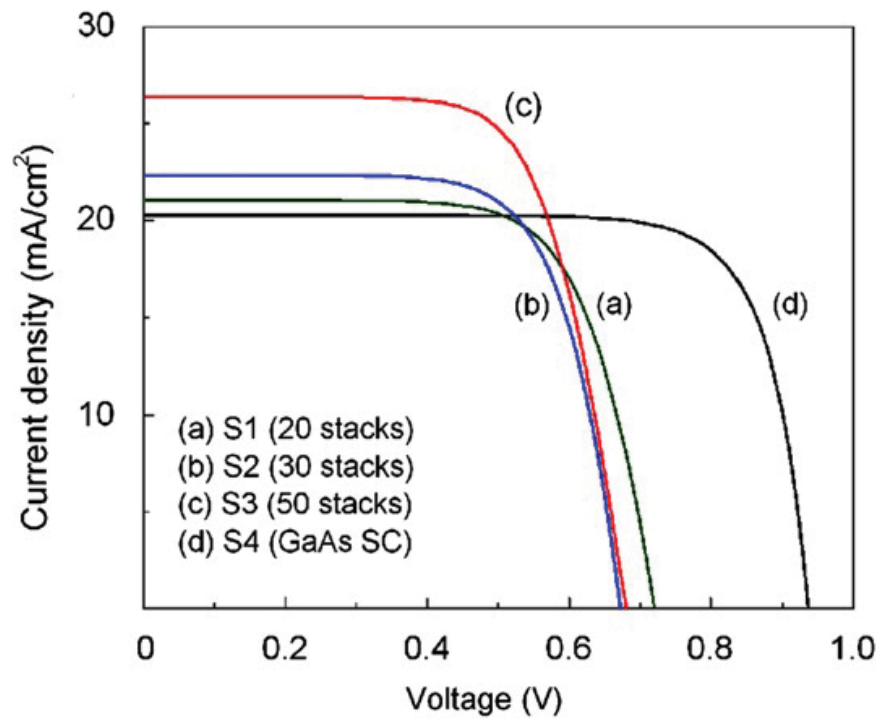


FIGURE 2.34 Courbes courant-tension mesurées pour des cellules solaires à BQs, (a) S1 (20 empilements), (b) S2 (30 empilements) et (c) S3 (50 empilements), respectivement. (d) est pour la cellule de référence de GaAs [32].

La figure 2.34 montre les caractéristiques $I(V)$ pour chaque cellule solaire. La densité de courant augmente de 21.0 à 26.4 mA/cm², en augmentant le nombre de plans de BQs de 20 à 50. Les auteurs ont par ailleurs mesuré une densité de courant de 6.29 mA/cm² pour la cellule à 50 plans de BQs, illuminée avec des photons d'énergie inférieure à l'énergie de gap de GaAs ($\lambda > 873\text{nm}$). Le photocourant est limité à 1.49 mA/cm² lorsque cette même cellule est illuminée avec des photons de basses énergies ($\lambda > 1\mu\text{m}$) qui sont absorbés seulement par les BQs d'InAs.

D'autre part, la tension V_{CO} chute en insérant les BQs dans la cellule solaire. Ceci est principalement dû à l'insertion des multicouches de BQs et des couches de GaNAs. Toutefois, en augmentant le nombre de plans de BQs, la V_{CO} est presque la même, ce qui indique le maintien de la bonne qualité cristalline de la structure même après 50 plans de BQs.

Malgré l'amélioration significative de l'efficacité de conversion des cellules à BQs en appliquant la technique de compensation de contrainte (par rapport aux cellules à BQs sans compensation de contrainte), l'efficacité de la cellule de référence n'est pas encore atteinte.

Technique de l'indium-flush

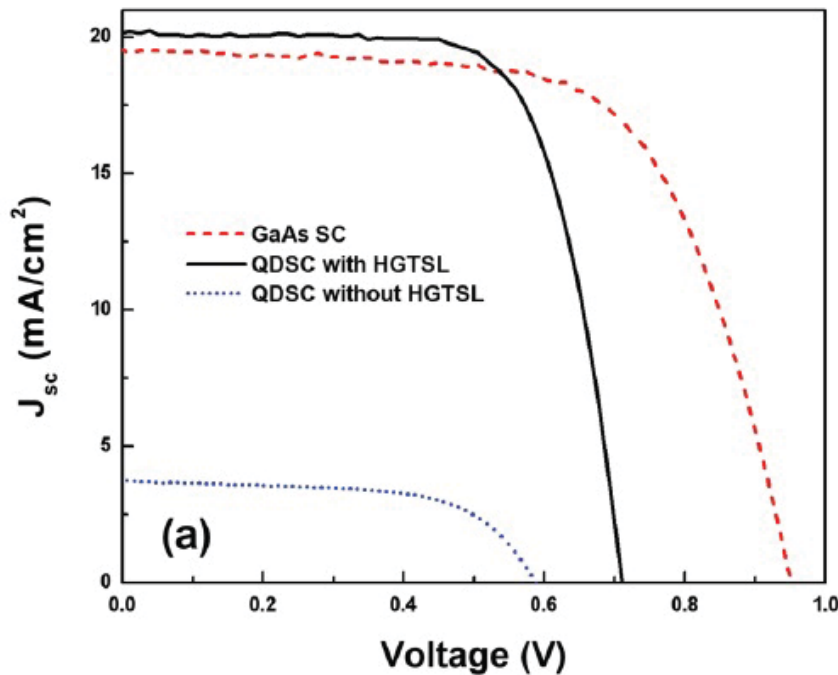


FIGURE 2.35 Courbes de la densité de courant vs la tension des cellules solaires à 30 empilements de BQs avec et dans indium-flush et de la cellule de référence de GaAs [9].

C'est une méthode de contrôle in situ de la hauteur et de la taille des BQs. L'indium flush consiste à évaporer une partie des îlots incohérents et ainsi d'éliminer l'effet de leur champ de contrainte sur la cinétique de croissance des couches supérieures dans l'empilement. L'amélioration de la qualité cristalline de l'empilement à BQs par la technique de l'indium flush a été montrée [9, 102–105]. Malgré les résultats encourageants montrés par cette

technique, son utilisation pour les applications solaires reste très restreinte [9, 34]. La figure 2.35 montre une comparaison des caractéristiques $J(V)$ d'une cellule de référence de GaAs sans BQs et de deux cellules avec 30 plans de BQs sans et avec indium flush. En insérant les BQs dans la cellule solaire, l'efficacité de conversion diminue. Cette réduction est liée aux défauts cristallins qui réduisent la durée de vie des photoporteurs. Cette perte d'efficacité est plus importante pour la cellule sans indium flush. La technique de l'indium flush permet de maintenir une grande valeur de J_{CC} (supérieure à celle de la cellule de GaAs) tandis que la tension V_{CO} est faible par rapport à celle de la cellule de GaAs. Ces observations suggèrent que la qualité cristalline des couches est maintenue et ce même après 30 plans de BQs. L'augmentation de V_{CO} est due à l'amélioration de la qualité de la structure. Cependant, elle reste plus faible que celle de la cellule de GaAs dû à la dominance du mécanisme de l'échappement thermique lors de la transition des porteurs des BQs vers la BC.

2.6.3 Amélioration de la V_{CO} des cellules solaires à BQs

Le but des recherches sur les cellules solaires à BQs est d'augmenter le photocourant de la cellule conventionnelle de GaAs par l'insertion de BQs sans la dégradation du V_{CO} . Une amélioration du photocourant et du V_{CO} a été observée en utilisant les techniques de contrôle de contrainte. Cependant, une dégradation significative de V_{CO} était toujours présente. Sous les conditions expérimentales utilisées présentement, une certaine baisse de V_{CO} est inévitable puisque l'échappement thermique domine les mécanismes de transition de la BI vers la BC. L'objectif des chercheurs est ainsi de réduire au maximum cette dégradation de V_{CO} . La figure 2.29.a montre que plus le puits de potentiel des BQs est profond, plus le quasi niveau de Fermi du côté N de la jonction est près des états confinés des BQs ($\varepsilon_{Fn} = \varepsilon_{FBI}$) et plus le paramètre V_{CO} est faible. Une amélioration de la valeur de V_{CO} est attendue en réduisant la profondeur du puits de potentiel des BQs (hauteur des BQs). Deux méthodes ont été utilisées pour contrôler la hauteur des BQs : l'optimisation de la quantité d'InAs déposée et l'indium flush.

Optimisation de la quantité d'InAs déposée

Le contrôle de la hauteur des BQs est effectué via une optimisation de la quantité d'InAs déposée. La figure 2.36 montre les caractéristiques $J(V)$ de la cellule de référence de GaAs, de deux cellules à BQs avec 1.8 monolayer (ML) et 2.1 ML d'InAs utilisant une couche

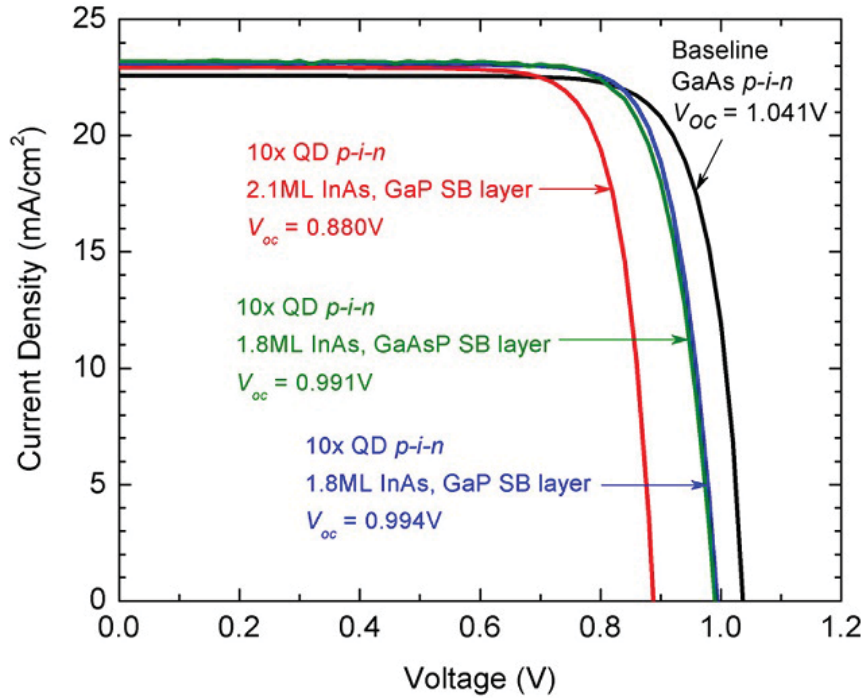


FIGURE 2.36 Caractéristiques J-V d'une cellule solaire de référence de GaAs et des cellules solaires à BQs avec 2.1 ML d' InAs et des couches de compensation de contrainte de GaP et 1.8 ML InAs avec des couches de compensation de contrainte de GaP et de GaAsP [33].

de compensation de contrainte de GaP et une cellule avec 1.8 ML d'InAs utilisant une couche de compensation de contrainte de GaAsP. Comme prévu, toutes les cellules solaires ont montré une amélioration des valeurs de J_{CC} par rapport à la cellule de référence. La cellule avec 2.1 ML d'InAs montre une perte de V_{CO} de 160 mV par rapport à la cellule de référence. Une amélioration marquée de la tension V_{CO} a été observée pour les deux cellules avec 1.8 ML d'InAs que ce soit avec les couches de compensation de GaP ou de GaAsP. Les pertes en V_{CO} pour ces cellules par rapport à la cellule de référence sont d'environ 50 meV. Donc une faible hauteur de la barrière de potentiel liée à la faible quantité d'InAs déposée assure une amélioration de la tension V_{CO} .

Technique de l'indium flush

Dans cette étude la technique de l'indium flush est plutôt utilisée principalement pour le contrôle de l'hauteur des BQs, implicitement ce procédé réduira aussi la contrainte dans

la structure. L'étude est effectuée sur une cellule de référence de GaAs sans BQs et deux cellules avec 5 plans de BQs. Chaque plan de BQs de la première cellule (QD-1) est crû avec 2.2 ML et l'indium flush est appliqué après un cap de GaAs d'épaisseur égale à 4 nm. Pour la deuxième cellule (QD-2), chaque plan de BQs est crû avec 3.1 ML et l'indium flush est appliqué après un cap de GaAs d'épaisseur égale à 10 nm. Des images AFM montrent que les BQs ont une hauteur de 4 nm et de 9 nm pour les structures QD-1 et QD-2, respectivement.

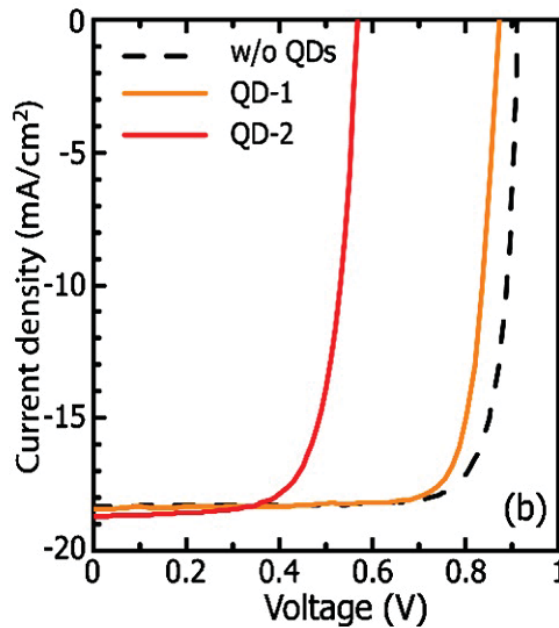


FIGURE 2.37 Courbes de la densité de courant vs la tension d'une cellule solaire de référence de GaAs et des cellules solaires à BQs QD-1 et QD-2 [34].

La figure 2.37 montre les caractéristiques $J(V)$ des 3 cellules. L'insertion des BQs de hauteur égale à 9 nm provoque une dégradation sévère de V_{CO} (568 mV). Cependant, avec des petites BQs (4 nm) cette réduction devient moins importante, soit 42 mV. Donc, une amélioration de la tension V_{CO} est obtenue en réduisant la hauteur des BQs et ainsi celle de leur puits de potentiel. En conclusion, l'insertion des multicouches de BQs dans une cellule simple jonction de GaAs devient intéressant seulement si l'on utilise les techniques de contrôle de contrainte (couche de compensation de contrainte et indium flush). Malgré l'amélioration du photocourant, une baisse significative de V_{CO} est toujours présente. Une amélioration de V_{CO} a été montrée en réduisant la hauteur des BQs par la méthode d'optimisation de la quantité d'InAs ou la technique de l'indium-flush. Il faut noter que sous les conditions

expérimentales utilisées présentement, une certaine dégradation de V_{CO} est inévitable. Même si l'efficacité de la cellule de GaAs n'est pas encore dépassée il faut toujours tenir compte que dans une cellule 3Js en accord du courant, l'amélioration du photocourant dans la cellule du milieu de GaAs peut dépasser l'inconvénient des pertes mineures de tension [143].

2.7 Épitaxie par jets chimiques

2.7.1 Comparaison des différentes techniques de croissance

Le terme épitaxie signifie croissance ordonnée sous forme de couche. Cette technique de croissance tire profit d'un arrangement des atomes de la couche à faire croître sur les liens pendants de la surface du substrat monocristallin. Aujourd'hui, les techniques de croissance épitaxiale peuvent être classifiées selon trois types : l'épitaxie sous vide, l'épitaxie atmosphérique et l'épitaxie à basse pression. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) est une technique à ultra-haut vide (UHV) qui permet d'obtenir le meilleur contrôle sur la qualité des interfaces des hétérostructures. L'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses (GS-MBE) est née de la substitution des cellules standards solides d'éléments V dans la MBE par une ou plusieurs cellules décomposant à haute température les gaz tel que l'arsine (AsH_3) et la phosphine (PH_3). L'épitaxie par jets chimiques (CBE), appelée aussi MOMBE (épitaxie par jets moléculaire organométallique), est similaire à la technique GS-MBE pour l'utilisation d'une cellule décomposant à haute température les gaz (pour les hydrures). La différence étant dans l'utilisation d'une source de vapeur organométallique au lieu des sources standards solides d'éléments III. L'épitaxie en phase vapeur de composés organométalliques (MOCVD ou MOVPE) est une technique utilisant un gaz porteur qui entraîne les composés chimiques vers un substrat cible chauffé à haute température ($600^\circ C$). Durant deux décennies, les deux techniques de MBE et MOCVD mises au point en 1968 ont été considérées comme étant les deux techniques les plus puissantes pour la préparation des meilleures hétérostructures semiconductrices. Toutefois, chacune possède des avantages et inconvénients. En 1984, WT Tsang a mis au point la technique de CBE [158]. Cette technique combine la nature de jets moléculaires de MBE et le contrôle et l'utilisation de toutes les sources gazeuses comme dans MOCVD. Les processus de base diffèrent d'une

technique à l'autre. Pour la MOVCD, avec une pression entre 10^2 et 760 Torr, le transport de gaz se produit par un flux visqueux, les produits chimiques atteignent la surface du substrat chauffé par la diffusion à travers une couche limite stagnante porteur de gaz. La MBE consiste à envoyer sur la surface du substrat chauffé, des jets atomiques (Al, Ga, In...) et des jets moléculaires (As_4 , P_4 ...) évaporés à hautes températures $\sim 1000^\circ C$ à partir des sources élémentaires solides. Pour la CBE, avec des pressions de gaz inférieures à 10^{-4} Torr, permet de maintenir l'écoulement des gaz en mode de flux moléculaire. En fait, pour une telle pression, le libre parcours moyen entre les molécules gazeuses est plus long que la distance entre la source et le substrat, le transport de gaz devient donc libre des collisions et les molécules arrivent sur le substrat comme des jets moléculaires.

La nature de jets de CBE permet de préparer des hétérostructures semiconductrices avec des monocouches abruptes et de fournir un meilleur contrôle d'épaisseur. Tandis que l'utilisation des sources gazeuses facilite la croissance à l'échelle de multicouche et assure un contrôle précis et reproductible de flux, compositions et d'uniformité [159]. Avec ces caractéristiques, la technologie CBE a atteint un niveau de maturité de développement et elle présente maintenant le potentiel de concurrencer les techniques MBE et MOCVD. Contrairement à la MBE et à la MOCVD, la technologie CBE fournit des matériaux de haute qualité avec un contrôle de flux, d'épaisseur, de compositions qui assurent des uniformités sur de grandes surfaces. Les structures multicouches crues par CBE sont extrêmement reproductibles et possèdent des interfaces abruptes. En effet, des résultats impressionnants d'uniformité de 0.2% ont été reportés pour une machine CBE multi gaufres sur $3 \times 4''$ (1-2% en MBE) [160]. L'efficacité de croissance en CBE est supérieure à celle obtenue en MOCVD puisque les molécules des précurseurs du groupe III, V et de dopant atteignent la surface de la couche sans les réactions parasites en phase gazeuse. De plus, une réduction dramatique de la densité de défauts de croissance peut être obtenue par la technologie CBE [161]. Dans le procédé CBE, la densité de défauts est de 10 à 50 défauts/cm² et est indépendante des matériaux crus (50 à 100 défauts/cm² pour la MBE). Il est intéressant de noter que les faibles densités de défauts sont obtenues même après une exposition de la chambre à l'air et sans faire un recuit de la machine. Une haute efficacité d'incorporation de carbone pour CBE et une haute qualité de dopage de carbone ont été aussi démontrées, même à hauts niveaux de dopage jusqu'à 10^{21} cm^{-3} [162].

Le choix d'une technologie dépend évidemment de sa capacité non seulement de répondre aux exigences matérielles, mais aussi aux critères économiques tels que le coût de la gaufre, le rendement du processus, la fiabilité, etc.

2.7.2 Intérêt de la CBE pour les applications photovoltaïques

La plupart des cellules solaires III-V étudiées jusqu'à maintenant ont été crues via les techniques MOCVD ou MBE [5, 7, 9, 31, 32, 34, 58, 98, 146, 156]. La technique MBE demeure une technique UHV plutôt onéreuse à cause du faible taux de croissance et de la fraction du temps où les bâtis sont disponibles pour la production considérant les longs entretiens exigés. La technique MOCVD permet d'effectuer la croissance de structures cellule solaire en moins de temps (plus haut taux de croissance) et sur de plus grandes surfaces. Une réduction du coût des cellules solaires est ainsi obtenue. Notons toutefois qu'une quantité de matière importante est simplement perdue en MOCVD : une fraction des molécules n'adhère pas à la surface et une fraction est évaporée par la surface chauffée du substrat. Ces molécules perdues seront extraites du réacteur par le système de pompage du réacteur. Comme le coût des sources semiconductrices représente une part non négligeable du coût des cellules solaires, il faut encore chercher une technique de croissance qui permet de minimiser ces pertes. Dans le domaine du photovoltaïque, le facteur "coût de production" demeure un critère de décision important dans le lancement d'un nouveau dispositif appelé à être produit en grande quantité.

La CBE est une technologie très prometteuse pour réduire le coût de fabrication des cellules solaires. En effet, la CBE a la plus haute efficacité d'utilisation des matières de source par rapport à la MBE ou à la MOCVD. La CBE est avantageuse en ce qui concerne le faible coût de dopage type p (C) et la faible consommation d'azote liquide par rapport à ceux de la MBE. De plus, malgré que le coût des sources organométalliques soit légèrement supérieur à celui de gallium, de l'aluminium ou de l'indium élémentaires pour la MBE, le coût de rechargement de source est significativement plus élevé en MBE par rapport à la CBE. Due à la diminution continue du niveau du matériau dans le creuset et aux instabilités thermiques, la MBE doit être souvent calibrée, ce qui réduit le temps de disponibilité de la machine. En conséquence, le coût d'une structure crue est fortement influencé par les séries de calibration. Pour la CBE, le système de contrôle de pression permet un très haut niveau de fiabilité et de reproductibilité de flux, cet aspect représente l'un des principaux avantages de la technologie CBE.

Une solution pour réduire le coût est d'augmenter le volume produit. Cependant, les contraintes technologiques liées au développement de réacteurs de grand volume sont souvent importantes. Pour MBE, les spécifications d'uniformité impliquent l'utilisation des grandes cellules d'effusion et des grandes distances source/substrat, ce qui augmente la taille

des machines et provoque des problèmes importants tels que la réduction de l'intensité de flux, la stabilité et la dissipation thermique. D'un autre côté, le problème de l'utilisation des grands réacteurs en MOCVD est l'énorme utilisation des gaz nécessaires, ce qui augmente considérablement le coût et bien sûr les contraintes de sécurité.

Plusieurs études et développements approfondis sur la croissance CBE, les matériaux et les cellules solaires, sont nécessaires pour réaliser des cellules solaires avec une haute efficacité et un faible coût, puisqu'il y n'a encore que quelques publications sur les cellules solaires développées par CBE [163–168].

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre le principe de fonctionnement des cellules solaires a été revu. Les facteurs limitant le rendement de conversion lumière-électricité ont été décrits. L'intérêt des structures à 3Js a été exposé et nous avons indiqué que la jonction intermédiaire est présentement celle qui limite l'efficacité de telles cellules solaires. Des approches visant à améliorer cette efficacité ont été présentées. Nous avons insisté en particulier sur la description d'une approche consistant à insérer des BQs dans la jonction du milieu de GaAs. La revue de la littérature présentée dans ce chapitre montre que les difficultés d'implémenter avec succès une telle approche sont largement liés aux défauts structuraux qu'il faut chercher à minimiser afin de conserver un long temps de vie des photoporteurs dans les diverses couches de la structure. Ce temps de vie des photoporteurs semble jouer un rôle important sur les caractéristiques électriques de la cellule : photocourant en court-circuit (J_{CC}) et tension en circuit ouvert (V_{CO}).

Dans la dernière section de ce chapitre nous avons exposé les motivations principales des études proposées dans ce travail de thèse. Les différentes techniques de croissance de structures à multicouches de semiconducteurs III-V ont été décrites. Il a été montré que les avantages de la technique CBE sont d'un grand intérêt pour la réalisation de cellules solaires à haute efficacité et à bas coût.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

Les méthodes expérimentales utilisées pour la fabrication et la caractérisation des structures à BQs d'InAs/GaAs sont présentées dans ce chapitre.

3.1 Épitaxie par jets chimiques

3.1.1 Montage expérimental

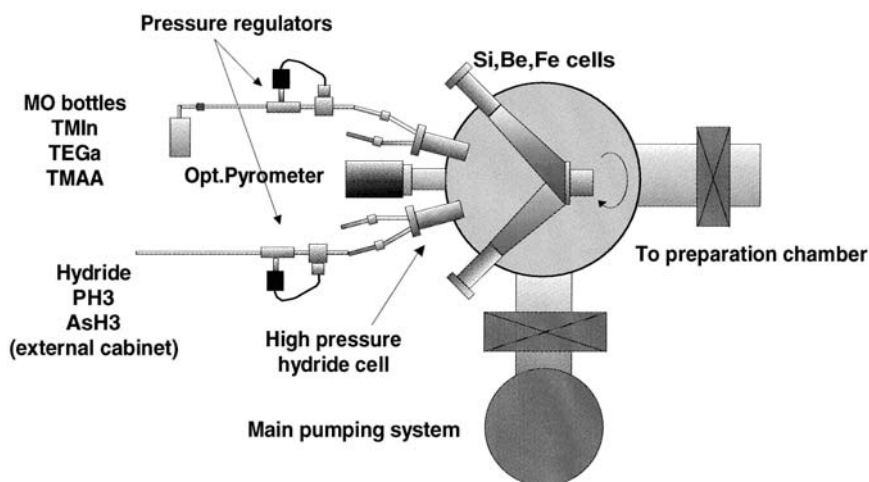


FIGURE 3.1 Diagramme schématisique d'un système de croissance CBE [35].

La figure 3.1 montre le schéma du réacteur CBE (V90F CBE) utilisé pour ces travaux de thèse. Les sources de groupe III utilisées en CBE sont des composés organométalliques tels que le triéthylgallium (TEGa), triméthylgallium (TMGa), triméthylindium (TMIn), triéthylindium (TEIn), triéthylaluminium (TEAl), triisobutylaluminium (TiBAI), et diméthylethylaminealane (DMEAAI). Les hydrides, tels que l'arsine (AsH_3) et la phosphine (PH_3), sont utilisés comme sources pour les éléments de groupe V. Le contrôle du flux de jets (faisceaux) est effectué par un régulateur de pression qui contrôle les quantités des espèces de gaz injectées dans la chambre de croissance (voir la figure 3.1).

La croissance est effectuée dans une enceinte sous un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Le vide de la chambre de croissance est maintenu par une combinaison de pompes cryogénique et turbomoléculaire. Un pompage cryogénique est également réalisé par le refroidissement à l'azote liquide des panneaux internes à l'enceinte. À une telle pression, le libre parcours moyen entre les molécules gazeuses est plus long que la distance entre la source et le substrat ($\sim 30\text{cm}$) : ainsi ce n'est pas un gaz porteur qui entraîne les molécules vers le substrat mais bien un système d'injection de jets chimiques.

Pour la croissance CBE des composés III-V, les hydrides de groupe V sont pré-décomposés

dans l'injecteur par un craqueur thermique à haute température maintenue à $\sim 950^{\circ}\text{C}$, ce qui fournit un faisceau de molécules de groupe V. Les molécules décomposées sont adsorbées et suffisamment mobiles sur la surface du substrat pour s'organiser sur les bons sites vacants afin de former une couche 2D de bonne qualité cristalline. Contrairement aux hydrures, les composés organométalliques ne sont pas pré-décomposés et la pyrolyse se produit uniquement sur la surface du substrat chauffé. Ces composés seront envoyés dans la chambre de croissance par un injecteur maintenu à 50°C .

Le substrat de GaAs, placé sur un bloc de molybdène, est inséré dans le sas d'introduction où un vide secondaire est réalisé. Le passage entre le sas et la chambre de croissance se fait à travers un module de transfert sous vide à l'aide d'un chariot. Ainsi, l'échantillon sera placé et situé au centre du bâti et mis en rotation par un mécanisme de rotation. La température du substrat est contrôlée via la position du seuil d'absorption du substrat puis de la couche épitaxiée. En anglais, cette technique de mesure de la température est désignée par : "absorption band edge spectroscopy (ABES)". Cette technique est basée sur la variation de l'énergie de gap du substrat en fonction de la température [169].

3.1.2 Cinétiques de croissance

Pour les matériaux semi-conducteurs III-V, la température de substrat (T_S) est choisie en se basant sur la méthode dite "des trois températures" proposée par K. Günther [170]. Cette température doit être ajustée entre la température d'évaporation des éléments V et celle des éléments III ($T_V < T_S < T_{III}$). Les atomes des éléments III se déposent sur le substrat et ne s'évaporent pas. Les éléments V envoyés en excès, ne se déposeront pas en surface sauf s'ils établissent une liaison chimique avec les éléments III.

Les éléments de groupes V sont obtenus par la décomposition des hydrures dans l'injecteur par le craqueur. Alors que le jet de molécules d'alkyles de groupe III sera directement envoyé à la surface du substrat. En touchant le substrat chauffé, la molécule d'alkyle de groupe III acquiert de l'énergie thermique. Si l'énergie est suffisante, la molécule dissocie ses trois alkyles radicaux en laissant l'atome de groupe III sur la surface du substrat sinon elle se ré-évapore, non dissocié ou partiellement dissocié. La probabilité selon laquelle ce processus de dissociation peut se produire dépend de la température de substrat et de la vitesse d'arrivée des alkyles de groupe III. Pour une température de substrat suffisamment haute, le taux de croissance est déterminé par la vitesse d'arrivée des alkyles. Tandis qu'à

faible température, le taux de croissance est limité par le temps de pyrolyse à la surface. Dans tout le processus de croissance, les éléments de groupe V sont toujours appliqués en excès [158, 159].

3.2 Microscopie à force atomique

3.2.1 Principe

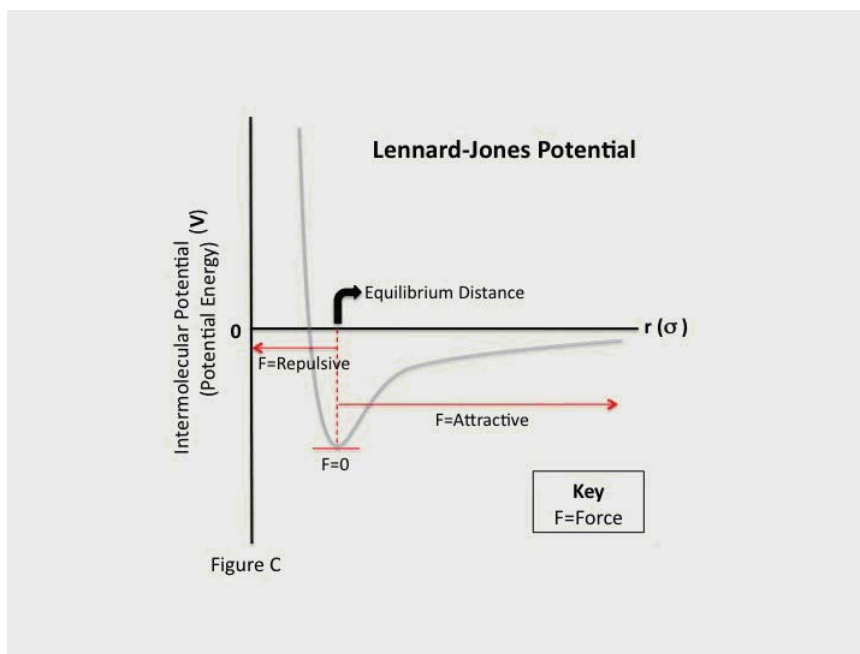


FIGURE 3.2 Potentiel de Lennard-Jones.

http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Intermolecular_Forces/Lennard-Jones_Potential.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de microscopie à sonde balayante, introduite pour la première fois en 1986 [171]. La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion), entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon, décrite par le potentiel de Lennard-Jones (voir figure 3.2) :

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], \quad (3.1)$$

Elle permet de faire des balayages de zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côté et de mesurer des forces de l'ordre du nano-newton. C'est cette mesure de force qui fournit l'information topographique de la surface balayée. Selon la distance pointe-surface, les forces interatomiques peuvent être de nature attractive ou répulsive. Lorsque la pointe est très proche de la surface, des forces répulsives apparaissent entre la surface et la pointe (forces d'interactions coulombiennes électroniques). Lorsqu'on s'éloigne un peu, des forces d'attraction ont lieu entre l'apex de la pointe et la surface (forces de Van der Waals). Quand la pointe est loin de la surface, il n'y a pas de déviation de la pointe due à l'absence d'interaction avec la surface.

3.2.2 Dispositif

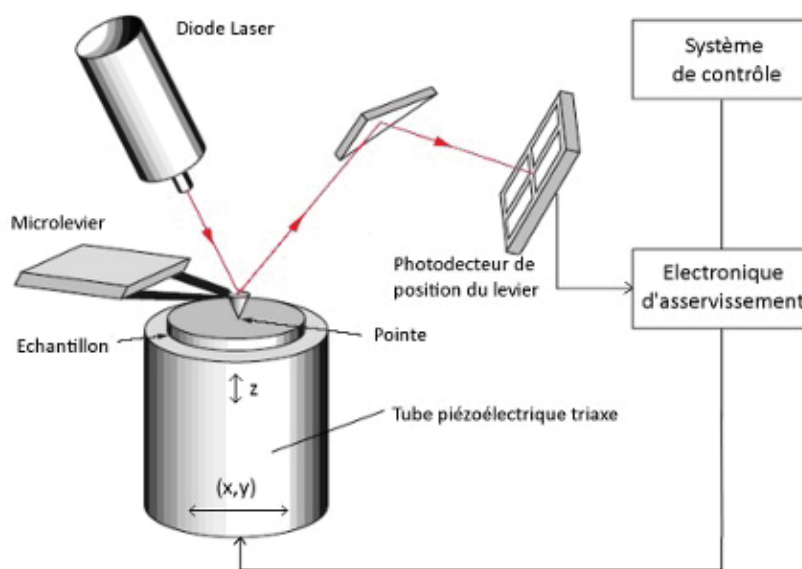


FIGURE 3.3 Schéma d'un microscope à force atomique [1].

La figure 3.3 montre le schéma d'un microscope à force atomique. L'échantillon est monté sur un scanner piézoélectrique qui assure les déplacements x-y-z grâce à une céramique piézo-électrique. La pointe est montée sur un micro-levier flexible, dont la surface supérieure est plane et réfléchissante. En déplaçant l'échantillon latéralement, la pointe subit des forces d'interaction. La déviation Δz du micro-levier de raideur k est proportionnelle à la valeur

de ces forces F telle que $F = k \times \Delta z$. L'analyse des déviations du microlevier permet de déterminer le parcours exact de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. La déviation du microlevier est détectée avec précision par la réflexion d'un laser focalisé sur le levier et une photodiode à quadrants. En enregistrant la hauteur de la pointe en fonction de la position de l'échantillon, on peut reconstituer le relief par ordinateur. Les deux modes les plus utilisés sont le mode "contact" et le mode "tapping" (ou contact intermittent). En mode tapping, le microlevier oscille près de sa fréquence de résonance avec une amplitude de quelques nm (< 10 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît dû au changement de la fréquence de résonance. En mode tapping : on peut par exemple déplacer la hauteur en z de l'échantillon afin de maintenir constante l'amplitude ou la fréquence d'oscillation. L'information topographique est alors contenue par la position en z du piézoélectrique. Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives à courte portée : les nuages électroniques des atomes de la pointe et de la surface se repoussent, et le microlevier est dévié. En mode contact, la force entre la pointe et la surface peut être maintenue constante pendant le balayage : dans ce cas l'information sur la topographie de la surface est donnée par la position du piézoélectrique de contrôle.

3.3 Spectroscopie de photoluminescence

3.3.1 Principe

La PL est la technique de spectroscopie la plus couramment utilisée pour caractériser les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs. Elle consiste à analyser le spectre de lumière émis par un échantillon excité optiquement. Cette excitation, généralement laser, crée des paires électron-trou suite à l'absorption de photons ayant une énergie supérieure au gap du semi-conducteur (voir figure 3.4). Les photoporteurs relaxent rapidement leur énergie en excès avant de se recombiner de façons radiative et non radiative. Le spectre de lumière émise suite aux recombinaisons radiatives des photoporteurs est détecté à l'aide d'un spectromètre et d'un photodétecteur. Le spectre de PL correspond à l'intensité de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie d'émission).

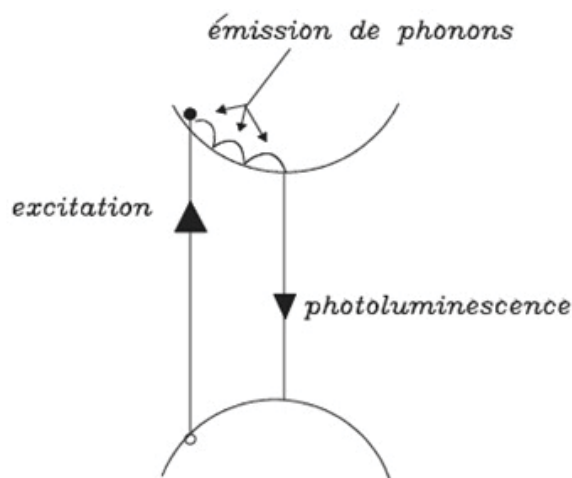


FIGURE 3.4 Schéma illustrant le principe de la photoluminescence.

La spectroscopie de PL permet d'étudier les propriétés intrinsèques et extrinsèques du semiconducteur. Les processus d'émission intrinsèque impliquent des transitions optiques, directes dans l'espace des k , entre états de la bande de conduction et états de la bande de valence du semiconducteur. Des transitions optiques associées à des recombinaisons d'excitons libres (X) ou liés (BX) sont également possibles : elles apparaissent généralement mieux à basses températures ($k_B T < \text{énergie de liaison de l'exciton}$). Des bandes d'émission associées à des transitions bande vers états d'impuretés (e-A ou D-hh) ou donneur-accepteur (D-A) sont aussi observables aux basses températures. L'importance de telles bandes d'émission dépend de la concentration de ces impuretés.

Dans le cas des BQs semiconductrices, les paires électron-trou peuvent être créées directement dans les niveaux d'énergie discrets des BQs, ou dans le continuum d'états des barrières (volume, PQs). Les porteurs générés dans les barrières relaxent leur énergie en excès rapidement, par l'interaction avec des phonons, vers les niveaux d'énergie les plus bas avant de se recombiner de façon radiative ou non radiative. Si la capture par les BQs et la relaxation intra-niveaux dans les BQs sont efficaces, le spectre de PL montrera qu'une seule bande d'émission associée à la recombinaison des paires électron-trou occupant les états de plus basses énergies (couche s) des BQs. Pour mettre en évidence les états excités des BQs (états p, d, f, ...) il faut remplir ses états de basses énergies : on appelle ceci de la spectroscopie de remplissage. Une augmentation de la puissance d'excitation permet généralement de voir ces états excités.

3.3.2 Dispositif

La figure 3.5 montre le montage expérimental d'un spectromètre de PL en continu. L'échantillon est placé sur un doigt froid d'un cryostat dans lequel on crée un vide de 10^{-4} Torr grâce à une pompe mécanique. L'échantillon peut être refroidi jusqu'à 20 K par une pompe cryogénique (réfrigérateur à cycle fermé d'He). Comme source d'excitation on utilise généralement une diode laser émettant dans le vert ($\lambda = 532$ nm) avec une puissance d'excitation de 15 mW. Le faisceau d'excitation est haché (à 350 Hz) puis focalisé sur une tache de diamètre (à 1/e) de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$. La lumière émise par l'échantillon est collectée et focalisée par un système de deux lentilles vers la fente d'entrée du spectromètre, qui est fixée à 1 mm. Un filtre passe-haut orangé (> 570 nm) est utilisé devant cette fente pour filtrer la diffusion de la lumière d'excitation du laser. Dans le spectromètre, la lumière est ensuite dispersée par un réseau de diffraction de 600 traits/mm avec un angle de blaze à $1\ \mu\text{m}$. À la fente de sortie, fixée à 2 mm, le signal est détecté par un détecteur de Germanium refroidi à l'azote liquide (77 K) assurant la conversion du signal lumineux en signal électrique. Le signal est transmis à un amplificateur de courant de type trans-impédance (réglage à une sensibilité de 1 nA/V) puis à un amplificateur synchrone (fréquence de modulation du signal fixé à 350 Hz) relié au hacheur permettant de minimiser le bruit de mesure. Un logiciel d'acquisition et un contrôleur de déplacement du réseau du spectromètre sont utilisés pour l'enregistrement de spectre de PL.

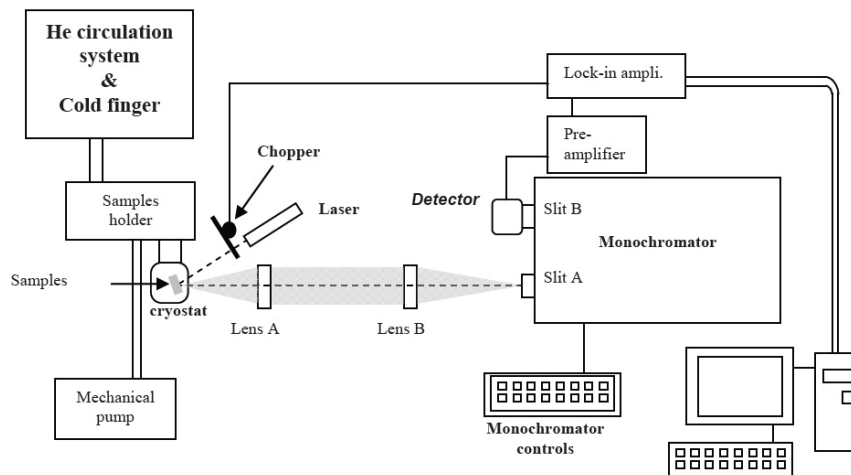


FIGURE 3.5 Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence stationnaire [36].

3.4 Efficacité quantique externe

3.4.1 Principe

L'efficacité quantique externe (EQE) d'une cellule solaire est la mesure de sa réponse spectrale, obtenue en mesurant le courant photogénéré en fonction de la longueur d'onde. L'EQE est le rapport entre le nombre de porteurs collectés par les contacts ohmiques et le nombre de photons incidents, pour une longueur d'onde spécifique.

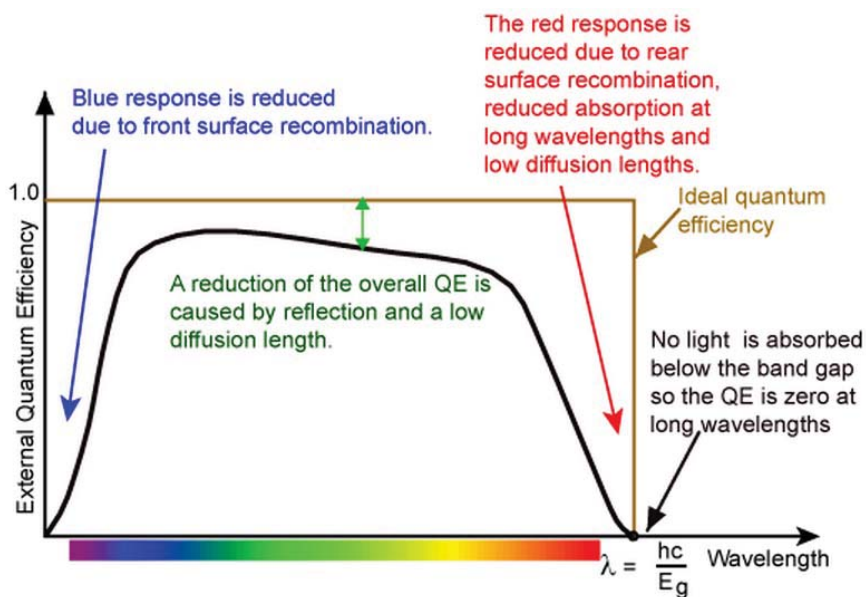


FIGURE 3.6 Efficacité quantique externe d'une cellule de Silicium

<http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/quantum-efficiency>.

Une EQE idéale possède une forme carrée (voir Fig3.6). Elle est limitée par la longueur d'onde associée au gap de matériau utilisé (Si dans ce cas), puisque au-dessus de cette longueur d'onde les photons traversent la cellule sans être absorbés. L'EQE des cellules solaires est différente de la forme carrée. Le but de la mesure de l'EQE est de détecter les régions dans la cellule solaire les plus productrices de photocourant ou au contraire les régions les moins productrices de photocourant. Par exemple, la chute observée pour les faibles longueurs d'onde (les porteurs sont générés près de la surface) révèle un problème à la surface (pertes liés à la recombinaison en surface). Alors que la baisse de l'EQE globale

pour les longueurs d'onde intermédiaires peut montrer un problème de réflexion et/ou une faible longueur de diffusion dans le volume de la cellule solaire qui empêche la collecte des photoporteurs. Pour les fortes longueurs d'onde, la chute significative de l'EQE reflète un problème à la surface arrière, faibles longueurs de diffusion et /ou faible absorption à ces longueurs d'onde.

3.4.2 Dispositif

Les mesures de l'EQE montrées dans cette thèse sont effectuées par IQE200 de Oriel [172]. La figure 3.7 montre une photo et un schéma complet de l'instrument. Afin de bien comprendre cette expérience, la description du fonctionnement de cet instrument est divisée en quatre parties : la création de la source de lumière monochromatique accordable, la mesure électro-optique, la conversion digitale des données mesurées, et les facteurs externes.

Pour illuminer la cellule, une source de lumière Xénon de 300 W (Modèle 66485), fournissant un signal lumineux avec un spectre étendu de 300 à plus que 1800 nm, a été utilisée [173]. La lumière émise par la lampe est collectée par des lentilles de collimation et ensuite modulée en signal carré par un hacheur dont la fréquence (30 Hz) sera choisie comme référence de la détection synchrone. Le signal lumineux est ainsi envoyé vers un filtre optique pour éliminer les pics de diffraction d'ordre supérieur du réseau. La lumière est ensuite dirigée vers un spectromètre Cornerstone 130 1/8m (Modèle 74004), un monochromateur permettant de sélectionner juste la longueur d'onde demandée (création de la source de lumière monochromatique accordable).

Le signal lumineux est dirigé vers un séparateur de faisceaux qui transmet l'autre moitié (signal de référence) vers un détecteur (nommé canal CH1), et réfléchit la moitié de la lumière vers l'échantillon de cellule solaire. L'échantillon de cellule solaire, placé sur un porte-échantillon de température contrôlée, est connecté électriquement par des sondes. Les fils sont ensuite connectés à un amplificateur à trans-impédance (Modèle 70714, nommé CH2) [174]. La lumière réfléchi par la cellule solaire est d'abord collectée par les lentilles de focalisation. La moitié de celle-ci passe ensuite à travers le séparateur de faisceaux et est collectée par un deuxième détecteur Si-Ge (nommée CH3) utilisé pour mesurer la réflexion directe (spéculaire) de la lumière provenant de la surface de la cellule solaire. La lumière diffuse réfléchi suit plusieurs réflexions de l'intérieur de la sphère avant d'être dirigés vers le troisième détecteur Si-Ge (CH4). Le courant produit par chaque sortie de détecteur (deux

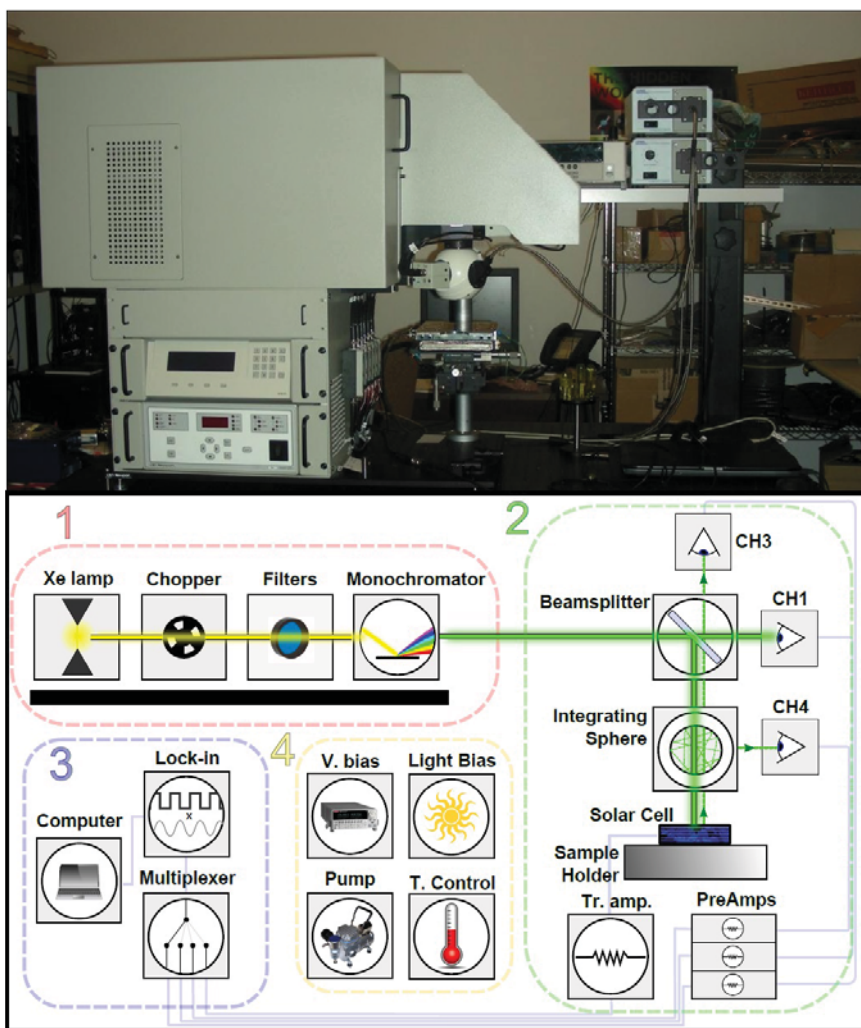


FIGURE 3.7 Photo (a) et schéma (b) de l'IQE200 de Oriel. L'IQE est divisé en quatre parties principales ; 1-la source de lumière monochromatique accordable, 2-la mesure électro-optique, 3-la conversion digitale des valeurs mesurées et 4-les facteurs externes.

sorties pour chaque détecteur : Si et Ge) est transformé, via des préamplificateurs (Newport, modèle 70710) connectés électriquement à chaque sortie, en une valeur de tension.

Cette étape consiste à importer les tensions fournies par les amplificateurs et l'amplificateur à trans-impédance dans le logiciel de l'ordinateur afin de calculer l'EQE. La connexion entre les six sorties de tension des préamplificateurs et l'ordinateur est réalisée via trois commutateurs qui sont soumis à une tension appliquée (contrôlée par l'ordinateur) dépendant de laquelle la commutation entre les deux canaux (CH) est assurée. Les trois sorties des commutateurs, ainsi que la sortie CH2 de l'amplificateur à trans-impédance sont connectées à un multiplexeur permettant de choisir une seule sortie parmi les quatre entrées disponibles. Le multiplexeur est connecté via un port USB à un ordinateur qui permet de choisir le canal de sortie de l'étape suivante. Donc, pour un seul point dans la mesure, le multiplexeur passe successivement à travers chacune des quatre canaux un à la fois. La seule sortie du multiplexeur est ainsi connectée à l'amplificateur à détection synchrone. Cet instrument reçoit deux entrées, la première étant une onde carrée envoyée par le hacheur optique à une fréquence voulue (30 Hz dans ce cas) et le second étant le signal d'entrée du multiplexeur, provenant soit des détecteurs ou à partir de l'échantillon de cellules solaires. En choisissant seulement la composante de signal dont la fréquence est égale à la fréquence du hacheur optique, l'amplificateur à détection synchrone permet d'extraire la valeur précise de l'amplitude du signal à partir de la tension oscillatoire bruyante reçue du multiplexeur [175]. La sortie de l'amplificateur à détection synchrone est lue par l'ordinateur qui assure un contrôle du processus au complet en manipulant le hacheur, les filtres, le monochromateur, les commutateurs et l'amplificateur à détection synchrone. Pour chaque longueur d'onde, les quatre canaux sont lus et stockés dans l'ordinateur. Durant le balayage, l'ordinateur choisit l'ordre de tri optimal de filtre et de réseau pour la longueur d'onde choisie. Le logiciel de l'IQE200 utilise alors ces quatre valeurs de canaux à chaque longueur d'onde pour tirer finalement l'EQE, l'IQE, la réflectivité directe (R_s) et la réflectivité diffuse (R_d).

3.5 Caractéristiques I-V

3.5.1 Principe

Sous un éclairage donné, toute cellule solaire est caractérisée par une courbe I-V qui représente la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension à ses bornes. La courbe I-V montre l'ensemble des configurations électriques que peut prendre la cellule depuis le court-circuit (tension nulle correspondant au maximum de courant produit) jusqu'au circuit ouvert (courant nul pour une tension maximale aux bornes de la cellule). La caractérisation I-V est importante pour étudier la performance d'une cellule solaire comme elle permet de déduire plusieurs de ses paramètres tels que I_{CC} , V_{CO} , P_M , I_m , V_m , FF , et le rendement.

3.5.2 Dispositif

La figure 3.8 montre le montage expérimental utilisé pour effectuer les mesures I-V montrées dans cette thèse. Les cellules solaires sont éclairées à l'aide d'un simulateur solaire à onde continue, Oriel 92191, capable de produire de 1 à 150 fois l'intensité du soleil sur un faisceau de largeur jusqu'à $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Ce simulateur solaire est alimenté par une lampe Xénon, Modèle 62711, dont la puissance peut varier de 1300 à 1680 W via une alimentation électrique de modèle 69922. Une illumination uniforme de la cellule solaire est assurée par ce simulateur solaire qui comprend aussi un obturateur électronique. Des filtres de densité neutre (ND) ainsi que des filtres de masse d'air simulant à la fois le spectre terrestre et extraterrestre dont AM0, AM1, AM1.5G, AM1.5D et AM2 ont été utilisés pour contrôler le spectre de sortie. Toutes les mesures montées dans cette thèse sont effectuées en utilisant le filtre AM1.5D.

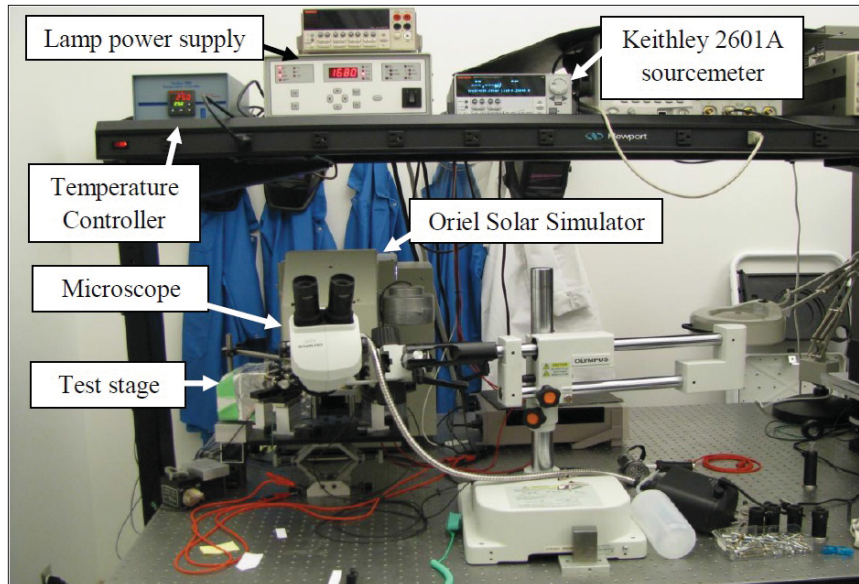


FIGURE 3.8 Images de l'ensemble du montage expérimental incluant le simulateur solaire Oriel, le contrôleur de température, le sourcemètre Keithley 2601A et l'alimentation électrique de la lampe [37].

En plus du simulateur solaire Oriel, le montage expérimental se compose aussi d'une station de caractérisation photovoltaïque (voir Fig3.9). La cellule solaire est placée sur la plaque d'or au-dessus d'un trou à vide afin de la maintenir en place (voir Fig 3.9 b). Pour les mesures I-V, l'alimentation électrique est fournie par un sourcemètre Keithley 2601A. Deux pinces crocodiles sont connectées à la plaque d'or afin de conduire le courant à travers le contact arrière de la cellule solaire. Quatre sondes touchant les lignes de bus sur le haut de la cellule solaire assurent le contact avant. Un filtre ND est utilisé entre la sortie de la lampe et l'échantillon pour effectuer les mesures à une intensité de 3 soleils. La station photovoltaïque comprend aussi un contrôleur de température permettant de caractériser les cellules solaires en fonction de la température et de mesurer les coefficients dépendants de la température. Un ventilateur et un dissipateur de chaleur sont utilisés pour refroidir l'échantillon.

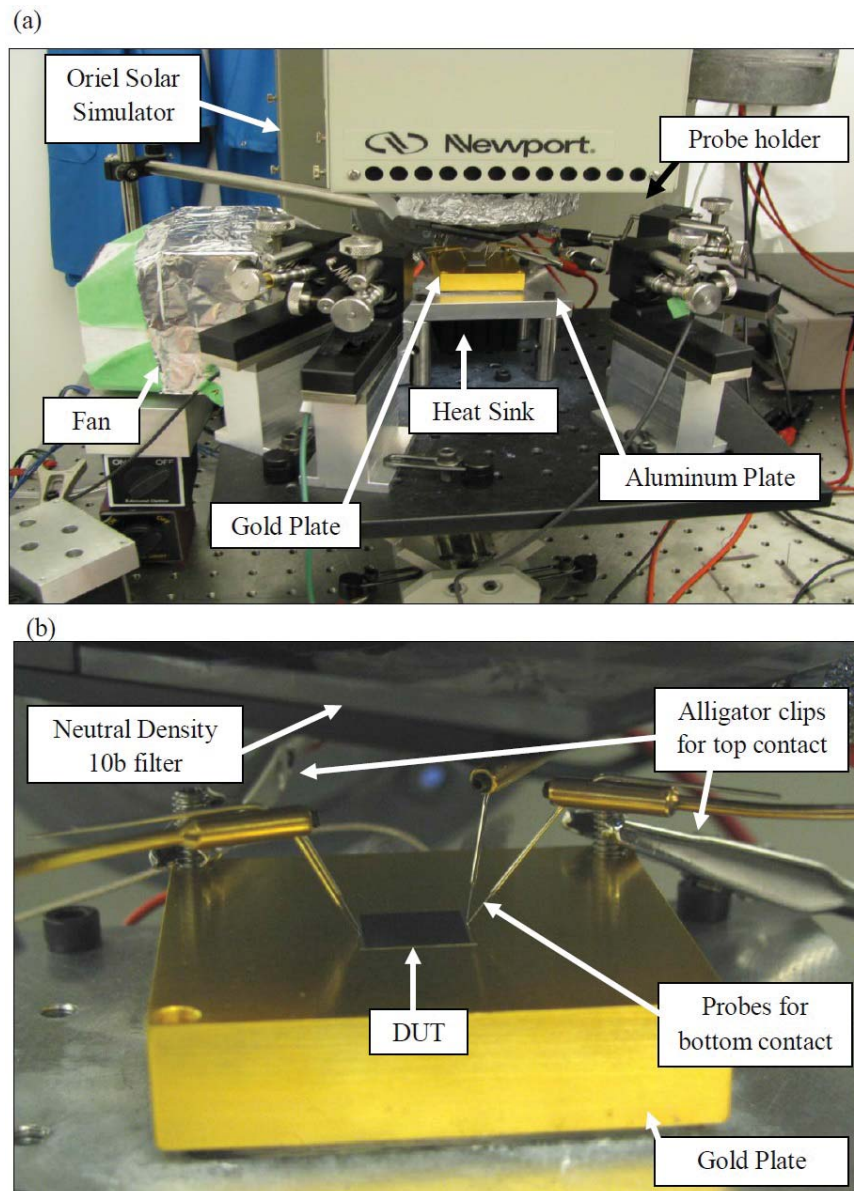


FIGURE 3.9 Images du montage expérimental présentant (a) le porte-sonde et le système de refroidissement (b) la plaque d'or le filtre et le contact et les sondes en contact avec l'échantillon [37].

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques expérimentales utilisées dans ce travail. La technique de CBE sera exploitée pour la croissance des BQs d'InAs/GaAs ainsi que les cellules solaires de GaAs à BQs. La technique AFM sera utilisée pour la caractérisation morphologique des structures à BQs élaborées par CBE. Les propriétés optiques des échantillons seront étudiées par spectroscopie de PL. La caractérisation des cellules solaires sera effectuée par des mesures d'EQE et des caractéristiques I-V.

Chapitre 4

Croissance optimisée des boîtes quantiques d'InAs/GaAs

Étant donné que la CBE permet la production en masse tout en minimisant la consommation des sources gazeuses, il est intéressant de l'utiliser pour la croissance des cellules photovoltaïques. Cependant, toutes les cellules solaires (SCs) à BQs d'InAs/GaAs ont été crûes soit par MBE ou par MOCVD. En considérant les différences majeures entre la CBE et ces deux techniques de croissance, il est important de caractériser les propriétés optiques et morphologiques des BQs InAs qui peuvent être produites en utilisant la technique de CBE. Ce chapitre montre une optimisation de la croissance des BQs InAs/GaAs en fonction de l'épaisseur nominale d'InAs déposée.

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation : Jihene Zribi : Étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

Denis Morris : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

Richard Arès : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

Date de l'acceptation : 30 Juillet 2012

État de l'acceptation : Version finale publiée

Revue : Journal of Vacuum Science and Technology B

Référence : [J. Zribi et al, **30**, 051207 (2012)]

Titre français : Formation et évolution morphologique des boîtes quantiques d'InAs crues par l'épitaxie par jets chimiques

Contribution au document : Cet article résume l'étude initiale qu'il a fallu effectuer afin de réaliser les premières structures à boîtes quantiques à l'aide du réacteur CBE installé au laboratoire d'épitaxie avancée de l'Université de Sherbrooke. L'étude a permis de bien caractériser la transition entre les modes de croissance 2D (couche bidimensionnelle de mouillage) et 3D (formation de BQs).

Pour ce travail, j'ai effectué la croissance, la caractérisation morphologique et la caractérisation optique des échantillons. J'ai analysé les résultats et rédigé la première version de l'article. D. Morris et R. Arès ont révisé l'article et ont supervisé l'ensemble des travaux.

Résumé en français : Dans ce travail, nous étudions la formation et l'évolution morphologique des boîtes quantiques (QD) d'InAs crues par l'épitaxie par jets chimiques sur un substrat de GaAs (001). Une série d'échantillons ayant différentes épaisseurs nominales d'InAs a été étudiée en utilisant les expériences de la microscopie à force atomique (AFM) et la photoluminescence à basse température (PL). Les résultats d'AFM montrent que les grands amas à deux dimensions (2D) évoluent en îlots à trois dimensions (3D) qui changent de taille et de densité lorsque la quantité de matériau déposé InAs augmente. La transition 2D-3D du mode de croissance se produit à une épaisseur d'InAs de 1.6 monocouche (ML). La densité de BQs atteint une valeur maximale d'environ $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à 2.4 ML et une coalescence de boîtes est observée pour des épaisseurs d'InAs plus importantes. Ces résultats sont cohérents avec les mesures PL effectuées sur des échantillons ayant une couche de recouvrement supplémentaire de GaAs. Une large bande de PL des BQs apparaît lorsque l'épaisseur InAs atteint 1.6 ML et cette bande d'émission est décalée vers le rouge pour les épaisseurs supérieures à 2.4 ML.

4.2 Formation and morphological evolution of InAs quantum dots grown by chemical beam epitaxy

In this work, we study the formation and the morphological evolution of InAs quantum dots (QDs) grown by chemical beam epitaxy on GaAs (001) substrate. A series of samples having different nominal InAs thicknesses has been investigated using atomic force microscopy (AFM) and low-temperature photoluminescence (PL) experiments. AFM results show that large two-dimensional (2D) clusters evolve into three-dimensional (3D) islands that change in size and density as the quantity of deposited InAs material increases. The 2D-3D growth mode transition occurs at an InAs thickness of 1.6 monolayer (ML). The QD density reaches a maximum value of about $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ at 2.4 ML and dot coalescence is observed for larger InAs thicknesses. These results are consistent with PL measurements performed on samples having an additional GaAs cap layer. A broad QD PL band appears when the InAs thickness reaches 1.6 ML and this emission band is redshifted for thicknesses above 2.4 ML.

I. INTRODUCTION

The Stranski-Krastanow (SK) growth mode is a two-step process by which a strained material is hetero-epitaxially grown, first layer by layer and then through the formation of 3D islands. The 2D-3D transition occurs at a given critical thickness. This growth mechanism is possible over a certain range of growth conditions and lattice-mismatch values between the epitaxial layer and its substrate. The lattice mismatch between InAs and GaAs is $\sim 7\%$. Self-assembled quantum dots are commonly grown using the SK mode for this InAs/GaAs system. This system has been extensively studied using both molecular beam epitaxy (MBE) [176–181] and metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) [182, 183] growth techniques. For MBE growth, the 2D-3D transition occurs at a nominal InAs deposition thickness of 1.6-1.7 ML. 3D InAs islands nucleate and their density increases rapidly to 10^{10} cm^{-2} , within 0.2-0.4 ML of InAs. For further deposition of InAs material, the QD density saturates and coalesced islands are formed [87, 180, 184]. For MOVPE growth, similar features are observed and depending of the growth conditions the 2D-3D transition occurs between 1 and 2 ML of deposited InAs [183]. For CBE growth, such study is still fuzzy.

The chemical beam epitaxy (CBE) growth technique combines interesting features from the other two common deposition techniques : MBE and MOVPE. The beam nature in CBE allows the deposition of semiconductor heterostructures with monolayer abruptness and good thickness control, whereas the use of vapor sources facilitates multiwafer scale-up and flux control with rapid switching. The use of room-temperature vapor sources for both group III's and V's elements together with pressure cells allow precise and reproducible control of the growth rate and layer thicknesses. CBE is an ultrahigh vacuum technique that offers the possibility to use in situ diagnostic techniques similar to the ones utilized during MBE growth [159]. CBE growth kinetics differ from that of other techniques, in that there is no stagnant boundary layer above the substrate and collisions between the molecules of the chemical beams are minimized at pressures $\leq 5 \times 10^{-4}$ Torr. The group III alkyl molecules impinging the substrate's surface gain kinetic energy from the heated substrate and either re-evaporate or dissociate on the surface. It might happen that the molecules dissociate only partially on the surface causing structural defects. The growth rates depend on the substrate temperature and arrival rate of the group III alkyls [159].

CBE is a very interesting growth technique for photovoltaic applications as it allows mass production while minimizing source gas usage. Recently InAs quantum dots (QDs) have been inserted in a multijunction solar cell structure in order to increase the current produced by its middle cell [185]. Although structures have been grown by MOVPE, CBE can potentially produce similar structure at low cost. Considering the major differences between these two growth techniques, it is thus important to characterize the structural and the optical properties of InAs QDs that can be produced using CBE growth. In this work, we study the formation and the morphological evolution of InAs QDs grown by CBE on GaAs (001) substrate, which completes the morphological study of the same system performed by reflection high energy electron diffraction (RHEED) [186]. A series of samples having different nominal InAs thicknesses has been investigated using atomic force microscopy (AFM) and low-temperature photoluminescence (PL) experiments.

II. EXPERIMENTAL SETUP

The epitaxial growth was carried out on a vacuum Generator V90F CBE chamber equipped with a modified pumping system that can handle the vapor flow and maintain a pressure $\leq 10^{-4}$ Torr during the growth. Trimethylindium (TMIn), triethylgallium (TEGa), and cracked arsine (AsH₃) were used as precursors. The sample temperature is monitored by precise absorption band edge spectroscopy [169]. First, the semi-insulating GaAs(001) substrate is annealed at 620°C for surface desoxidation. Prior to the InAs deposition, a 125 nm GaAs buffer is grown at 555°C at a rate of 0.73 $\mu\text{m}/h$. The InAs is grown at the rate of 0.15 ML/s at 465°C. A series of samples with different nominal InAs thicknesses are grown (from 0.95 to 3 ML) in order to study the 2D-3D transition and to determine the critical thickness. The sample is in rotation for the entire growth period to ensure better thickness homogeneity. The surface is monitored in situ using an RHEED system. The samples prepared for AFM characterization are kept under an arsine flux at 350°C after the InAs deposition, for stabilizing its surface. The samples prepared for PL measurements are capped with a 145-nm-thick GaAs layer to promote carrier confinement. The PL measurements were carried out at 18 K using a green diode laser ($\lambda_{exc} = 532\text{nm}$) as the excitation source. The laser power is kept at 15 mW and the chopped excitation beam (at 300 Hz) is focused on a spot diameter (at 1/e) of about 100 μm . The PL emission is collected and refocused on the entrance slit of a 1m spectrometer (SPEX model). The PL signal is measured using a Ge detector liquid nitrogen cooled and a lock-in amplifier.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Morphological characterization

Figure 4.1 shows AFM images of the epilayer surface for different nominal InAs thicknesses. Below 1.38 ML of deposited InAs, a distribution of small and large 2D clusters is observed on the surface. These are assumed to be part of the wetting layer (WL) [187]. Their lateral sizes vary from 30 to 55 nm and from 75 to 150 nm, for the small and large clusters, respectively. Large clusters result from the lateral growth of small clusters and tend to disappear when nearby clusters are merging. From 1.38 to 1.58 ML, strain-driven growth kinetics at the 2D clusters edge promote vertical growth [176] and this should result in the formation of small and large quasi-3D clusters. Large ensembles of small dots (or fully 3D islands) are observed for samples with nominal InAs thicknesses ranging from 1.58 to 2.07 ML. Their lateral sizes initially vary from 13 to 23 nm, whereas their heights vary from 2 to 8 nm. At the 2D-3D transition (1.58 ML) the QD density is about $8.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ and it reaches $1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ at 1.71 ML. At 2.07 ML and beyond, coalesced islands are formed and their density is continuously increasing with the quantity of deposited InAs material. The lateral sizes of these coalesced islands vary from 30 to 52 nm, whereas their heights are typically $\sim 14 \text{ nm}$. The evolution of the QD density is plotted in Fig. 4.2 as a function of the InAs thickness. The maximum QD density of $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ is obtained at 2.47 ML of deposited InAs material. Height histograms of the dots taken from the AFM images of Fig. 4.1, are plotted in Fig. 4.3. Figure 4.3(a) shows a large distribution of dot heights, peaking at $\sim 3 \text{ nm}$. The two distinct distributions of dot heights shown in Figs. 4.3(a) and 4.3(b) could be a reminiscence of the small and large clusters from which dots emerge. Above 2.07 ML, a new distribution of thick and large 3D islands appears owing to the coalescence process. Notice that small and thin dots still emerge from the InAs WL as the growth continues as their density is maximum at 2.47 ML. The peak of the small dot height distribution shifts toward larger values as the InAs thickness increases. By adding extra InAs material, the density of coalesced islands finally increases substantially to the detriment of small dots. Figure 4.4 shows the evolution of the deposited volume (a), the total volume of islands (b), and the WL volume (c) with the nominal InAs thickness. A spherical dome shape is assumed for the calculation of the volume of the islands. Under 1.58 ML, the deposited material is totally integrated into the 2D WL. Between 1.58 and 2.47 ML, the results indicate that the

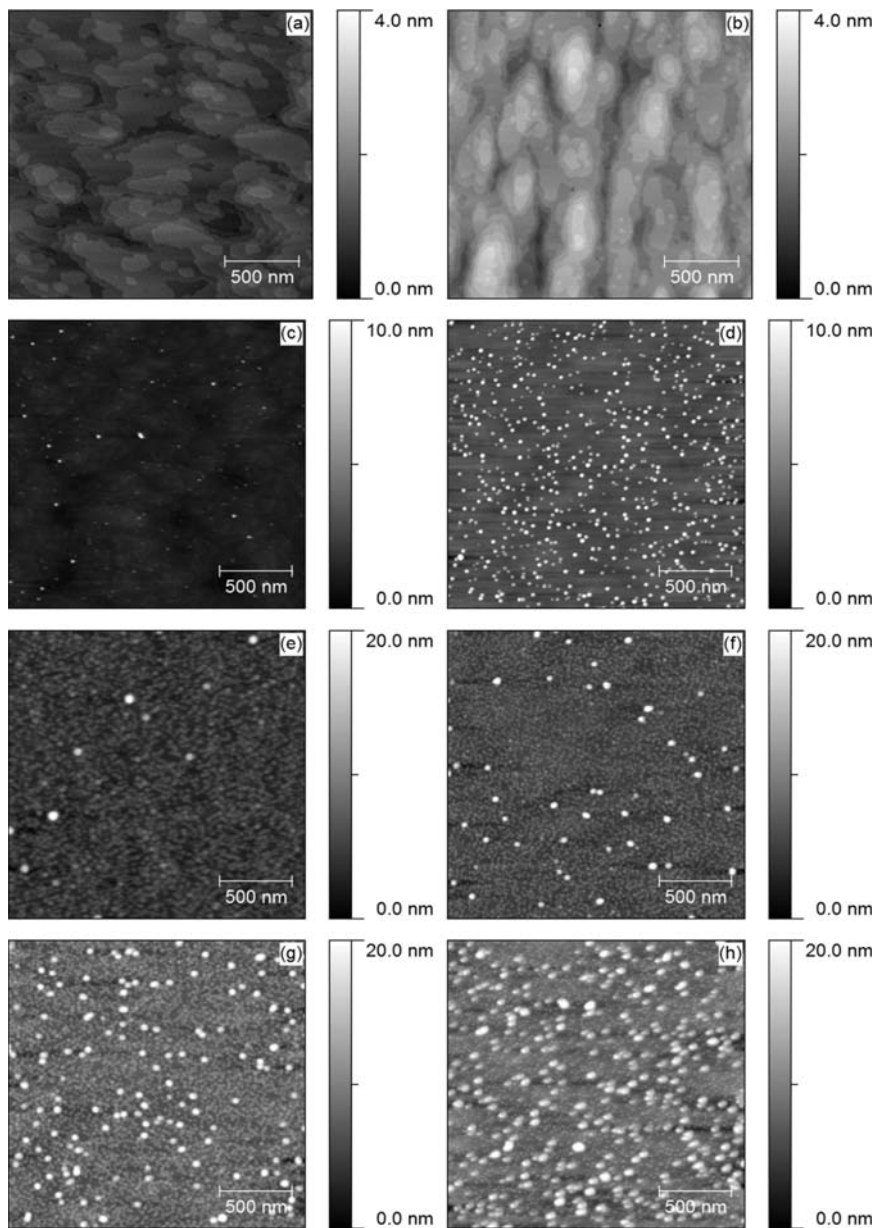


FIGURE 4.1 AFM images ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) for different nominal InAs thicknesses (measured in monolayers) : 0.95 ML (a), 1.38 ML (b), 1.58 ML (c), 1.71 ML (d), 2.07 ML (e), 2.47 ML (f), 2.64 ML (g), and 3 ML (h). Note that the gray scale varies for the different images.

total volume of islands grows faster than the amount of deposited material. Therefore, the extra material contained in the islands must come from the WL, as seen in Fig. 4.4(c). Above 2.47 ML, the total volume of islands increases more slowly and we see a small enhancement of WL volume that may be due to its plastic relaxation : at this point the quantum islands strain-driven growth process become less efficient.

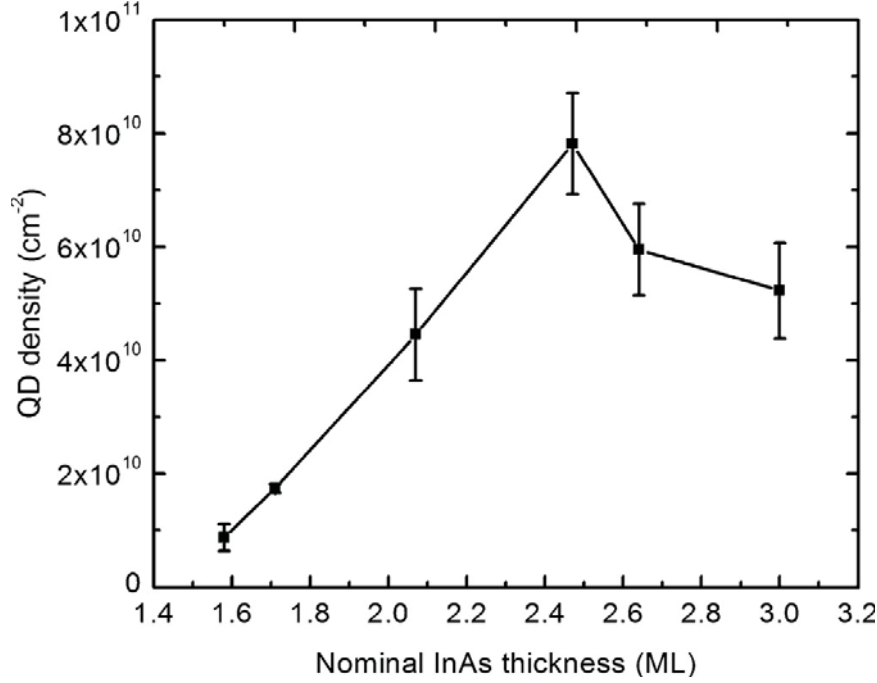


FIGURE 4.2 QD density as a function of the nominal InAs thickness. Error bars are estimated by a direct comparison of two counting procedures : software and visual counting.

B. Optical characterization

Figure 4.5 shows the low-temperature PL study of our samples. For the 0.95 ML sample, we see a single emission band at 1.47 eV that is related to recombination of excitons in the InAs WL. As expected, this emission band is redshifted for increased WL (2D quantum well) thickness. For the 1.58 ML sample, a second emission band is observed at 1.15 eV, which is related to the recombination of excitons in regions where dots start to emerge from small and large 2D clusters. The reduced WL peak intensity observed in this spectrum is related the diffusion of carriers toward these low bandgap regions. The WL emission band is absent in the other PL spectra as the QD density is large enough in these samples to

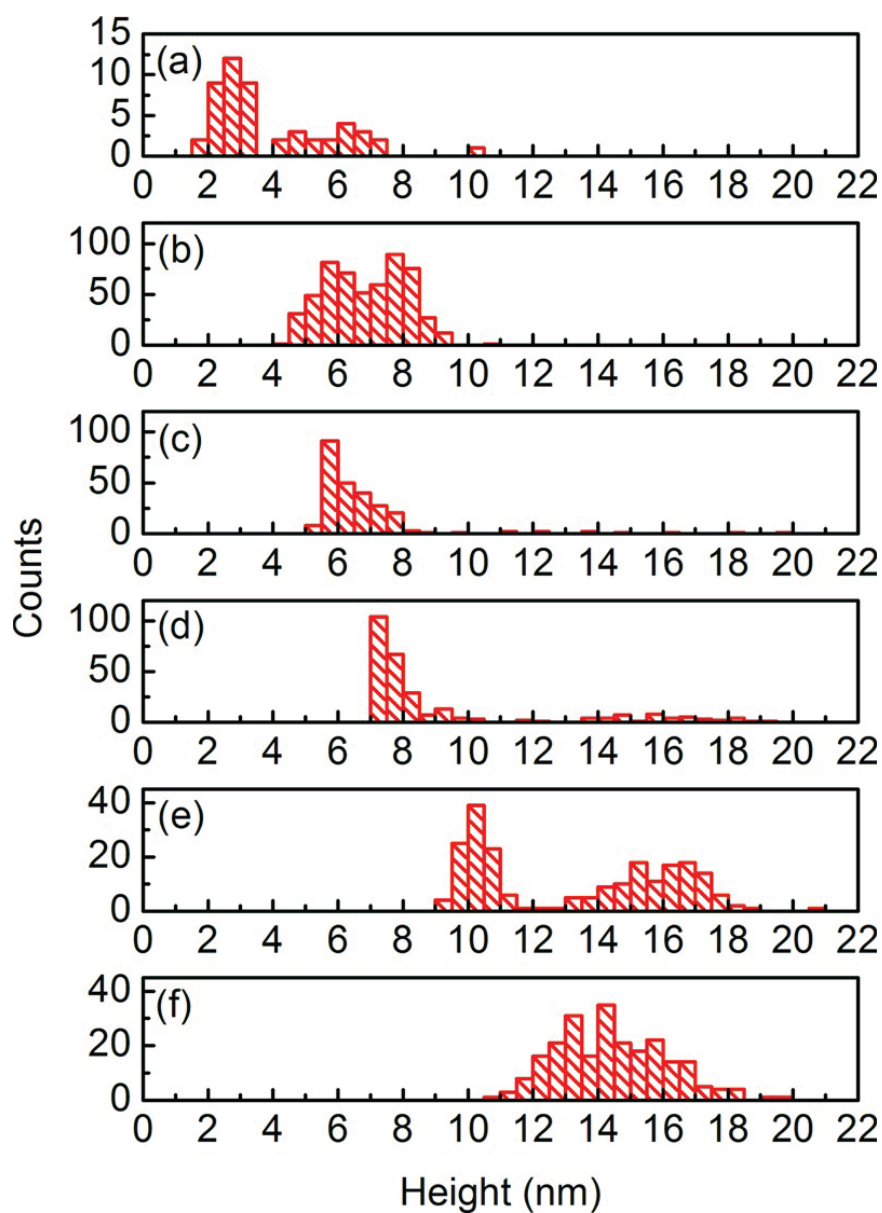


FIGURE 4.3 (Color online) 3D island height as a function of the nominal InAs thickness : 1.58 ML (a), 1.71 ML (b), 2.07 ML (c), 2.47 ML (d), 2.64 ML (e), and 3 ML (f).

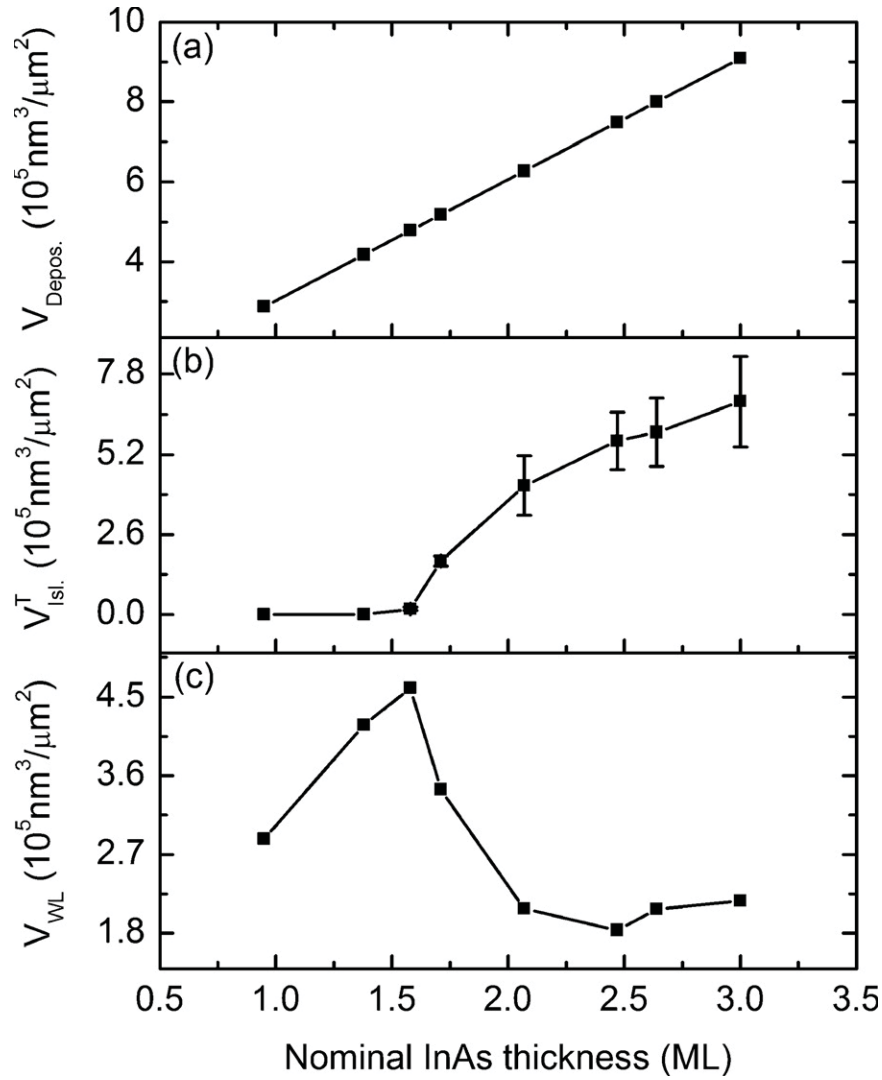


FIGURE 4.4 Deposited volume (a), total volume of islands (b), and WL volume (c) as a function of the nominal InAs thickness. Error bars are estimated from the uncertainties on the QD density, height, and diameter measurements.

insure an ultrafast carrier capture time by the dots [188]. For InAs QDs grown by CBE, this absence of WL PL peak was previously reported [186]. For larger InAs thicknesses a broad QD emission band is observed with a maximum PL peak somewhere between 1.18 and 1.22 eV. We do not see any features associated with QD state filling effect : considering our laser excitation density the number of excitons per dot is estimated to be smaller than 2.

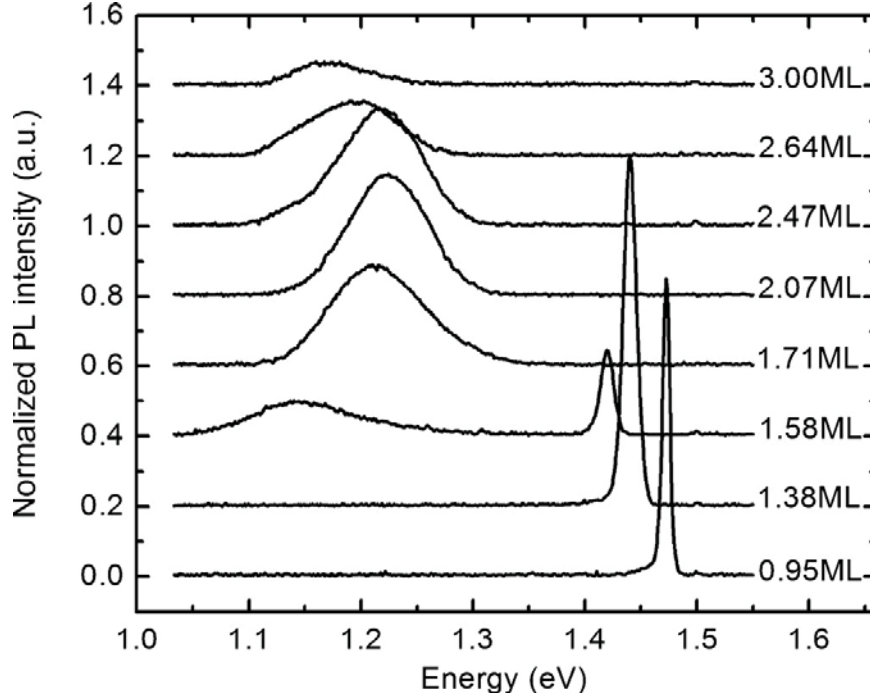


FIGURE 4.5 Low-temperature (18 K) PL spectra obtained for a series of samples having different nominal InAs thicknesses. The spectra have been shift vertically for clarity.

PL results are summarized in Fig. 4.6. These figures show the behaviors of the QD emission band energy (a), the integrated PL intensity (b), and the full-width at half-maximum (FWHM) (c) as a function of the nominal InAs thickness. The QD PL peak appears at an anomalously low energy for sample having an InAs critical thickness of 1.58 ML. Although the uncapped sample (at this thickness) shows the presence of fully 3D islands, it is possible that the capped sample rather reveals quasi-3D islands that act as low bandgap perturbations with associated emission at lower energy. For the following two samples with a nominal InAs thickness of, respectively, 1.71 and 2.07 ML, the energy of the QD emission band stays at $\sim 1.21\text{eV}$, the integrated PL intensity remains almost the same and the FWHM of this

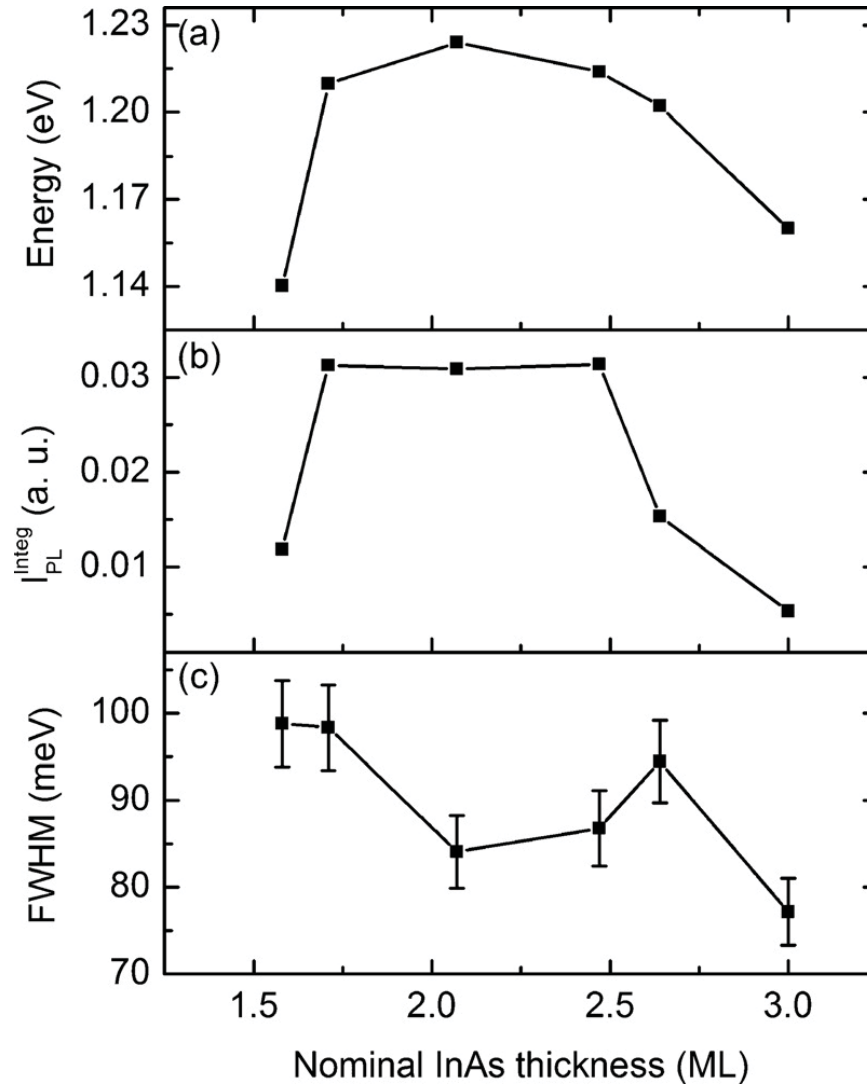


FIGURE 4.6 Emission energy (a), integrated PL intensity (b), and FWHM (c) as a function of the nominal InAs thickness. Error bars are determined by the curve fitting procedure.

band decreases abruptly for the 2.07 ML sample. These observations are consistent with results shown in Figs. 4.2 and 4.3 : the dot density is higher with the appearance of some coalesced islands and the small dot height distribution is narrower for the 2.07 ML sample. For samples having thicker nominal InAs thicknesses, the data of Fig. 4.5 show a gradual decrease in both the energy and the integrated intensity (from 2.64 ML for the intensity) of the QD emission band, whereas the FWHM dependence is somehow particular. Again, these results are consistent with the histograms of Fig. 4.3. The asymmetry of the emission band on its low-energy side together with the gradual redshift of this band observed for increased amounts of deposited InAs material is correlated with a gradual enhancement of the dot height and the appearance of coalesced islands of much bigger sizes. It is interesting to note that the bimodal dot height distribution observed in Fig. 4.3 becomes a single broad Gaussian distribution for the 3 ML sample. This behavior might explain the quite surprising decrease in the width of the emission band observed for this particular sample. Finally, the reduction in the integrated PL intensity indicates that the density of nonradiative recombination centers increases with the amount of deposited InAs material. This behavior can be related to a degradation of the structural properties of the coalesced dots. Further structural characterizations, using high-resolution transmission electronic microscopy, have to be conducted in order to confirm this interpretation.

IV. CONCLUSION

The formation and the evolution of InAs QDs, grown by CBE on GaAs (001) substrates, have been studied by looking at a series of samples having different amounts of deposited InAs material. The AFM micrographs and the PL spectra reveal different growth stages. The first growth stage ($\sim 1.58\text{ML}$) is characterized by the growth of small and large 2D clusters that formed the InAs WL. During the second growth stage (between 1.58 and 2.07 ML), dots (3D islands) emerge and gradually increase in density as the amount of deposited InAs increases. For the final growth stage ($\sim 2.07\text{ML}$), the QD sizes continue to grow and coalesced islands gradually appear on the InAs WL. Given the set of growth conditions used in this study, optimized structures for photovoltaic applications are obtained for a nominal InAs thickness somewhere between 2.07 and 2.47 ML. In this range, the QD density ($8 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$) and the PL intensity reach their maximum values and the dots emit at the highest possible energy (1.22 eV).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Bernard Paquette for his help during CBE runs, Artur Turala and Abderraouf Boucherif for fruitful discussions, and Éric Breton and Gabriel Laliberté for technical help with the experimental setup. This work was supported financially by NSERC, CFI, FQRNT, and Nano-Québec.

4.3 Conclusion

Une optimisation des caractéristiques morphologiques et optiques des BQs InAs/GaAs en fonction de l'épaisseur nominale d'InAs a été étudiée. Des structures optimisées pour des applications photovoltaïques, caractérisées par une haute densité de BQs ($8 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$) qui luminescent à 1.22 eV, sont obtenues. Après avoir réussi la croissance des BQs d'InAs, une optimisation de la croissance des structures à multicouches de BQs, nécessaires afin d'être insérées dans les cellules solaires de GaAs, est exigée.

Chapitre 5

Croissance optimisée des multicouches de boîtes quantiques d'InAs/GaAs

Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu des structures à BQs d'InAs optimisées pour des applications photovoltaïques. Un empilement vertical des couches de BQs peut être utilisé pour assurer une haute densité de BQs nécessaire pour augmenter le photocourant produit. Cependant, la difficulté rencontrée lors de la croissance d'un empilement de couches de BQs est l'accumulation de contrainte dans la structure et la production conséquente de défauts qui limitent les performances de la cellule. Ce chapitre montre le développement d'un procédé de fabrication, basé sur la technique "indium-flush", pour optimiser des structures multicouches à BQs InAs/GaAs.

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation : Jihene Zribi : Étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

Bouraoui Ilahi : Professeur invité, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

Denis Morris : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

Vincent Aimez : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

Richard Arès : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

Date de l'acceptation : 5 Août 2013

État de l'acceptation : Version finale publiée

Revue : Journal of Crystal Growth

Référence : [J. Zribi et al, **384**, 21 (2013)]

Titre français : La croissance et l'optimisation des multicouches de boîtes quantiques d'InAs/GaAs par l'épitaxie par jets chimiques

Contribution au document : Cet article décrit le procédé de croissance qui a été mis au point afin d'optimiser la qualité cristalline des structures à multi-plans de boîtes quantiques d'InAs crues par CBE sur substrat de GaAs (001). La démonstration de l'efficacité du procédé a été faite en comparant les mesures optiques et structurales effectuées sur deux séries d'échantillons : une série d'échantillons crus par la technique conventionnelle de

croissance et une autre série d'échantillons crus par ce nouveau procédé de croissance. Ce procédé consiste à modifier les paramètres de croissance, lors de l'épithaxie de la couche d'espacement de GaAs, de façon à évaporer un certain type de défauts nuisibles à la qualité des structures multicouches que l'on cherche à obtenir. Cette étude est centrale à l'obtention de structures cellule solaire à multi-plans de BQs de bonne qualité.

J'ai effectué toute la partie expérimentale de ce travail, de la croissance, aux caractérisations morphologique et optique des échantillons. J'ai analysé les résultats et rédigé la première version de l'article. B. Ilahi, D. Morris, V. Aimez et R. Arès ont révisé l'article. D. Morris et R. Arès ont supervisé l'ensemble des travaux.

Résumé en français : Cet article porte sur un processus de croissance in situ utilisé pour optimiser les structures à multicouches de boîtes quantiques (BQs) d'InAs crues sur un substrat de GaAs (001) par l'épithaxie par jets chimiques (CBE). Il appert que les défauts liés aux amas d'InAs relaxés d'une manière incohérente viennent modifier le mécanisme de nucléation des BQs sur les couches suivantes, conduisant à une plus faible densité de BQs et à une intensité de photoluminescence réduite. Il est possible de limiter la formation de ces gros amas relaxés par l'ingénierie de la couche de barrière de GaAs séparant les plans de BQs. La technique consiste à recouvrir les BQs d'InAs avec une couche de GaAs de 10 nm d'épaisseur crue à 465°C, puis à éliminer l'excès d'indium contenu dans la partie non couverte des amas en augmentant la température à 565°C pendant 10 min avant le dépôt du reste de la couche d'espacement de GaAs. L'étude morphologique montre que la densité de BQs et leur distribution en taille obtenues au niveau du premier plan sont conservées jusqu'au dixième plan de BQs. Ce procédé a permis d'obtenir un signal de photoluminescence accru des BQs et une intensité intégrée qui croît linéairement avec le nombre de couches empilées. Ces résultats sont très prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à bande intermédiaire à haute performance.

5.2 Chemical beam epitaxy growth and optimization of InAs/GaAs quantum dot multilayers

ABSTRACT

This paper reports on an in-situ growth process used to optimize InAs/GaAs quantum dot (QD) multilayer structures grown on (001) GaAs substrate by chemical beam epitaxy (CBE). Defects related to the incoherently relaxed InAs clusters are found to alter the QD nucleation mechanism on the subsequent layers, leading to reduced QD density and photoluminescence intensity. The formation of poor crystalline quality clusters is avoided by growing the GaAs spacer layers in a two-step process. The technique consists in covering the InAs QD layer with a 10 nm-thick GaAs layer grown at 465°C, and then removing the excess indium contained in the uncapped portion of the clusters by increasing the temperature to 565°C for 10 min before the deposition of the remaining GaAs spacer layer. Morphological investigation shows that the QD density and size distribution obtained in the first layer are preserved up to the tenth layer. The QD integrated photoluminescence intensity is found to increase linearly with the number of stacked layers. These results are very promising for chemical beam growth of high performance intermediate-band solar cells.

1. Introduction

Self-assembled semiconductor quantum dots (QDs) grown in the Stranski-Krastanow mode have drawn a great deal of interest owing to their particular zero-dimensional physical properties. Successful results have been reported for applications like lasers and infrared photodetectors [42, 113, 189]. More recently, renewed interest has been generated by the successful use of the wide absorption band of a QD ensemble for photovoltaic applications, such as the so-called intermediate-band solar cells (IBSC) [138]. Increased photocurrents have already been demonstrated by inserting InAs QDs in III-V multilayer solar cell structures but the photovoltaic community is still looking for further enhancement of their characteristics through the optimization of growth conditions [31, 58, 98, 138, 146]. A large QD density in the active region of the solar cell is required to enhance the generated photocurrent. A higher absorption coming from this intermediate band can also be ensured by vertical stacking of several QD layers. The solar cell characteristics nevertheless remain strongly dependent on the

overall structural quality of this QD multilayer structure. The major difficulty encountered is related to strain accumulation and the consequent generation of defects that limit the device performances. Indeed, the stochastic nature of nucleation and growth may simultaneously produce coherent QD (showing 0D-like properties) and larger relaxed InAs clusters. Using a growth interruption technique, Steimetz *et al.* showed that these InAs clusters grown by MOVPE might be redistributed over the surface of the GaAs capping layer when partially covering the clusters [190]. Other studies also showed that the 0D-like properties of the QDs are seriously affected by the spacer layer (SL) growth conditions [9, 102, 103, 191–194]. Several groups have proposed solutions to reduce misfit dislocations and surface roughness and their influence on the crystal quality of the multilayer structures. One such solution consists in introducing an annealing step during the growth of the SL [9, 34, 102–104]. The so-called "indium-flush" technique for the growth of a thin GaAs cap layer by molecular beam epitaxy (MBE) [9] or Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) [105, 195–197] has also been successfully used to overcome the detrimental effects of thicker InAs clusters. In addition, this indium-flush method has proved to be efficient in suppressing electrically active defects [197]. While InAs/GaAs QD structures fabricated by conventional growth techniques such as MBE and MOCVD have been widely studied, less attention has been paid to the growth and control of similar structures by chemical beam epitaxy (CBE). Therefore it is important to make deep investigations of the multiple QD layer growth and optimization using the CBE growth technique since it is a low cost and mass production compatible technique suitable for photovoltaic applications [59].

In this paper, we present a detailed study of the influence of a two-step temperature growth method that involves indium-flushing of thick InAs clusters on the optical and structural properties of InAs/GaAs QD multilayer structures grown by CBE.

2. Experimental setup

The multilayer QD structures were grown on semi-insulating (001) GaAs substrates in a vacuum Generator V90F CBE chamber. Trimethylindium (TMIn), Triethylgallium (TEGa) and cracked arsine (AsH₃) were used as precursors. First, the substrate was annealed at 620°C under an arsine flux for oxide desorption. A 300 nm GaAs buffer was grown at 565°C at a growth rate of 1.86 $\mu\text{m}/\text{h}$. The InAs QD layers with a nominal thickness of 2 ML were deposited at 465°C at a growth rate of 0.2 ML/s. Two series of samples with different GaAs SL growth conditions were grown. In the first series, each QD layer was

conventionally capped with a 30 nm-thick GaAs layer at 465°C. For the second series, the QD layers were first capped with 10 nm of GaAs at the same growth temperature (465°C) in order to prevent In desorption and interdiffusion effects. The flow of group III precursor was then interrupted to perform an in-situ annealing treatment at 565°C for 10 min before growing the remaining 20 nm-thick GaAs SL at this temperature. For both series 1-, 5- and 10- QD layer stacks were fabricated. Following the QD layer stack growth, the sample was annealed again for 60 s under an AsH₃ flux to stabilize the QDs prior to the capping process. Similar uncapped samples have also been grown for morphological investigation using Atomic Force Microscopy (AFM) operating in tapping mode with a silicon tip. To determine QD and cluster densities four $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM images were analyzed by WSxM using a flooding method. The error bars correspond to the statistical errors. The PL measurements were carried out at 18 K using a 1 m-spectrometer (SPEX model) equipped with a liquid nitrogen-cooled Ge detector. Samples were excited by a diode laser emitting at 532 nm. The laser power was kept at 15 mW and the excitation beam was focused on a spot diameter (1/e) of about 100 μm . PL signals were recorded using a modulated excitation beam at 300 Hz and a lock-in detection.

3. Results and discussion

Fig. 5.1 shows the low-temperature PL spectra obtained for the two series of samples. The broad emission observed at low energy ($E < 1.3\text{eV}$) comes from the recombination of excitons in the QDs. The narrower PL features observed at 1.445 eV and 1.493 eV are related to optical transitions in the wetting layer (WL) and GaAs barriers, respectively. For the first series of samples (GaAs spacer layers grown at 465°C), the PL peak, centered at 1.182 eV for the single QD plane, is blue shifted by about 12 meV for the other two samples. This energy shift might be explained by a slight change in the QD dimensions, correlated with the appearance of InAs clusters and the observation of a lower density of QDs (see AFM measurements below). Besides, the intensity of the WL emission increases with the number of QD layers while the integrated QD PL intensity drops as this number increases from 5 to 10. These observations are correlated with the reduced in-plane QD density (see Fig. 5.3 below, where the QD density and the integrated PL intensity ratio between the WL and the QD PL peaks are plotted as a function of the stacked layer number). Photocarriers mostly generated within the GaAs barriers are rapidly captured by the 2D WL. Their probability to be captured by the QDs then depends on the in-plane QD density and also on carrier

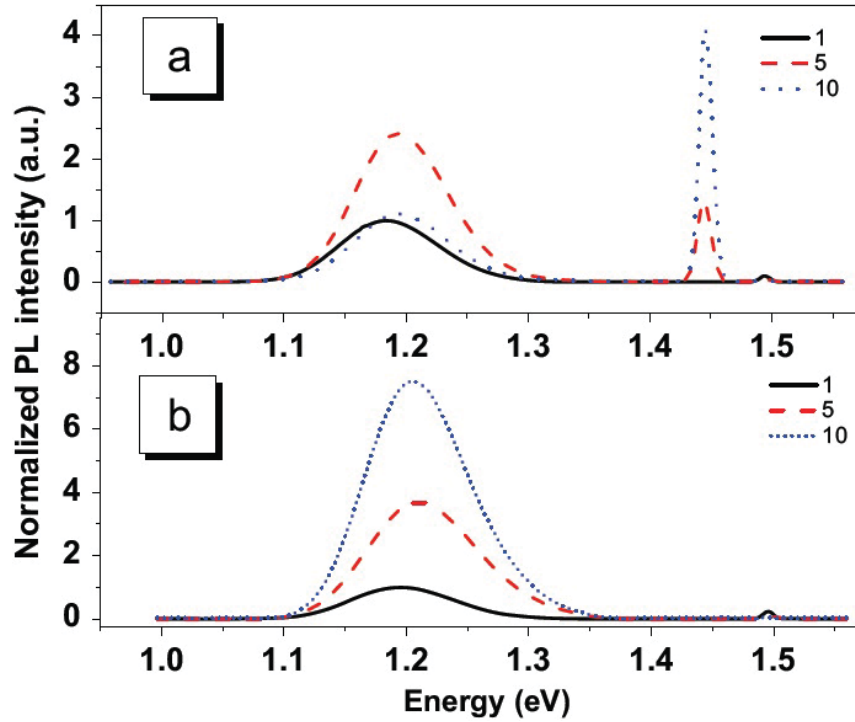


FIGURE 5.1 Low-temperature (18K) PL spectra obtained for the two series of samples having different number of QD layers (1, 5 and 10) : (a) samples produced without an indium-flush treatment (series 1) and (b) with an indium-flush treatment (series 2).

transport and recombination mechanisms in the WL [188]. Strong 10 K-WL PL intensity has also been observed recently [198] on low-density ($1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) InAs QD structures under a low laser excitation density (0.25 W/cm^2). On the other hand, it is observed that the emission from the overall structure (quantity not plotted here) tends to decrease slightly with the number of QD layers (drop by a factor of 0.6 between the 5 and 10-layers samples). This behaviour is caused by a gradual degradation of the epilayers structural properties, through strain relaxation and generation of threading dislocations that act as non-radiative recombination centers.

For the second series of samples (GaAs spacer layers grown using a two-step process), the single QD layers emission is centered at 1.196 eV and is blue shifted by 13 and 9 meV for the samples with 5 and 10 QD layers, respectively. The three QD PL peaks are also blue-shifted (by $< 14 \text{ meV}$) compared to the corresponding ones of the first series. These energy shifts result from an in-situ annealing : a slight intermixing takes place at the

InAs/GaAs interfaces owing to the growth of the GaAs spacer layer at elevated temperature (565°C). This energy shift is expected to increase with the annealing time provided that the dimensions of the QDs do not change when the number of QD layers increases. The energy shift (4 meV) observed between the 5 and 10 QD layers emission bands is however negligible compared to their full width at half-maximum ($< 84\text{meV}$). The most important result is related to the fact that the integrated QD PL intensity increases linearly with the number of QD layers. This behavior is a clear indication that the two-step growth process helps improving the structural properties of the QD multilayer structures.

Additional quantitative information can be gained by tracking the morphological evolution of the top uncapped QD layer surface as a function of the number of stacks. Fig. 5.2 shows AFM images of the two series of samples observed after the growth of the first, the fifth and the tenth QD layer. Careful examination of the AFM image shown in Fig. 5.2a (first uncapped QD layer) reveals a bimodal distribution of InAs islands with quite different size and density. InAs clusters, having an average height exceeding 10 nm (see Fig. 5.6), are found in relatively low density ($< 10^8\text{cm}^{-2}$). These clusters are most probably incoherently relaxed. The appearance of such clusters may be a consequence of the coalescence of closely spaced neighboring QDs. Similar behavior has also been reported for MBE-grown single QD layers [199]. The density of QDs with a mean height of $< 5\text{nm}$, is $< 3.6 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$. For the first series of samples, the AFM images (see Fig. 5.2b and d) show that the clusters become thicker as the number of QD layer increases : this is more perceptible in larger scale images. However, the QDs are still observable over $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ AFM images (see the insets). Results plotted in Fig. 5.3 show that the density of these QDs decreases with increasing number of QD layers, down to $4 \times 10^9\text{cm}^{-2}$. The remaining deposited InAs material must probably accumulate into the thick clusters, as can be seen in the AFM images (Fig. 5.2b and d). These clusters tend to reduce the overall PL intensity. Besides, the WL PL intensity increases with the number of QD layers. The enhancement of the ratio between the WL and the QD PL intensities observed in Fig. 5.3 is due to a lower QD capture efficiency related to the reduced in-plane QD density (as discussed previously).

For the second series of samples, the AFM images (Fig. 5.2c and e) show that the initial morphological properties are preserved up to the tenth stacked layer : the density of QDs decreases slightly down to $2.8 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ but there is no appearance of thick clusters. The QD density remains large enough to ensure an ultrafast carrier capture and this explained the absence of the WL PL peak in Fig. 5.1b.

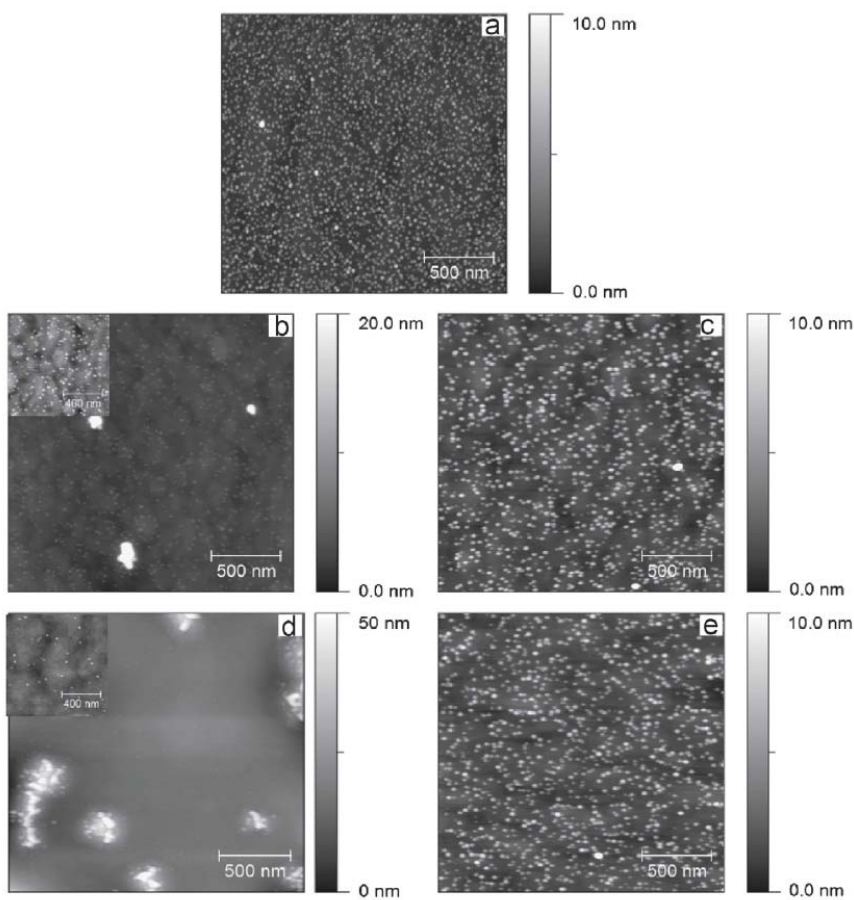


FIGURE 5.2 AFM images ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) of uncapped QD surfaces for the two series of samples : (a) reference sample with 1 QD layer, (b) and (d) are samples from series 1 with 5 and 10 QD layers; (c) and (e) are samples from series 2 with 5 and 10 QD layers. The insets in (b) and (d) show AFM images for $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ scan. Note that the z-scale varies for the different images.

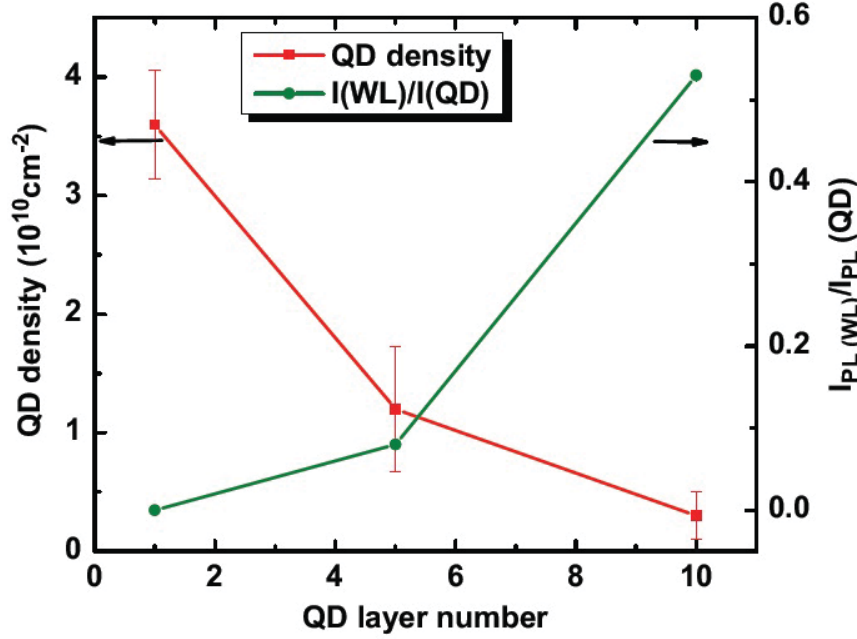


FIGURE 5.3 Graphs of the QD density and the PL integrated intensity ratio of the wetting layer and the QD emission peak as a function of the number of QD layers, for the first series of samples. The lines are guides for eyes.

Further AFM images have been obtained in order to investigate the morphological evolution of the clusters with the number of QD layers. Fig. 5.4 shows their height histograms measured over a surface of $100 \mu\text{m}^2$, for the three samples of the first series. The mean height and the lateral size of these clusters increase with increasing number of QD layers. Even if their density is relatively low (10^8 cm^{-2}) they seem to seriously alter the whole QD nucleation process in the subsequent layers [9, 103]. The dislocations generated within these clusters can propagate in the GaAs cap layer and most likely act as favorable accumulation sites for indium atoms during the growth of the following QD layer. Additionally, depending on the size of the buried clusters, the generated strain field can strongly affect the QD nucleation mechanism for the following layers [192]. Consequently, the presence of these underlying thick clusters is likely to influence the density and distribution of the QDs in the upper layers.

In order to verify the influence of the indium-flush method on the surface roughness, we have investigated the surface morphology of different structures having the last QD layer capped with a 30 nm-thick GaAs layer deposited using either the conventional low-

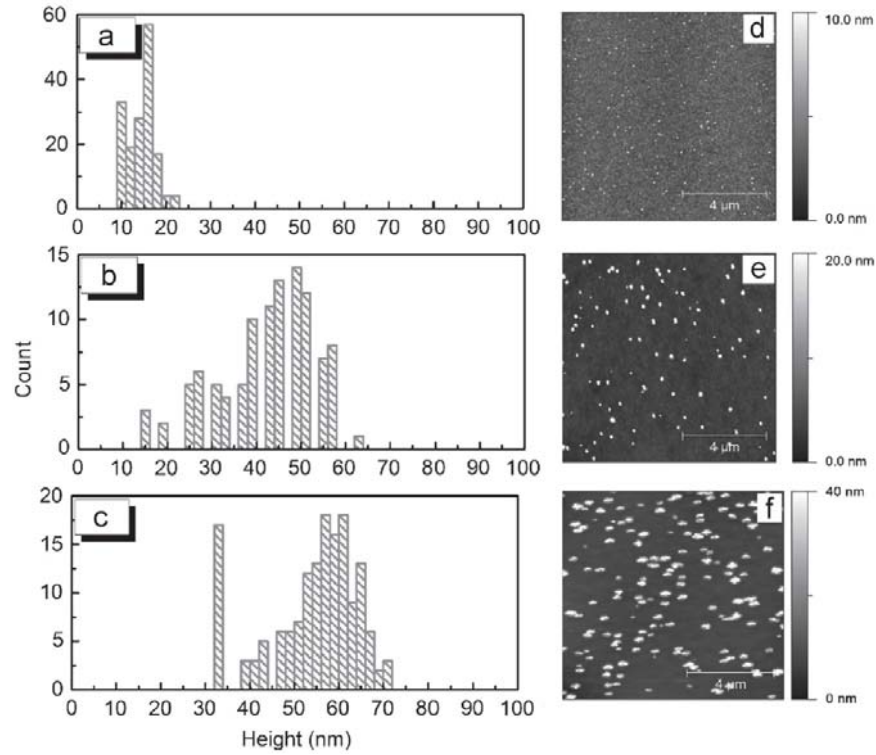


FIGURE 5.4 Cluster height histogram calculated by WsxM software [38] from the first series of samples (without indium-flush) as a function of the number of QD layers : (a) layer 1, (b) layer 5, and (c) layer 10; (d), (e), (f) are AFM images ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) of the uncapped QD layer 1, layer 5 and layer 10, respectively.

temperature growth process or the two-step capping plus the In-flush technique. Note that this GaAs layer thickness is smaller than the average cluster height deduced from the AFM images of the first series of samples (see height histograms of Fig. 5.4b and c). Fig. 5.5 shows AFM images observed for the three samples of each series. For the first series of samples, the most elevated features shown in Fig. 5.5c and e correspond to uncovered InAs clusters. As a consequence, the root-mean-squared (RMS) surface roughness values are found to increase from 0.2 nm to 4 nm with the increasing number of QD layers. These surface roughness values are therefore correlated with the averaged uncapped cluster heights, as can be seen in the graphs of Fig. 5.6.

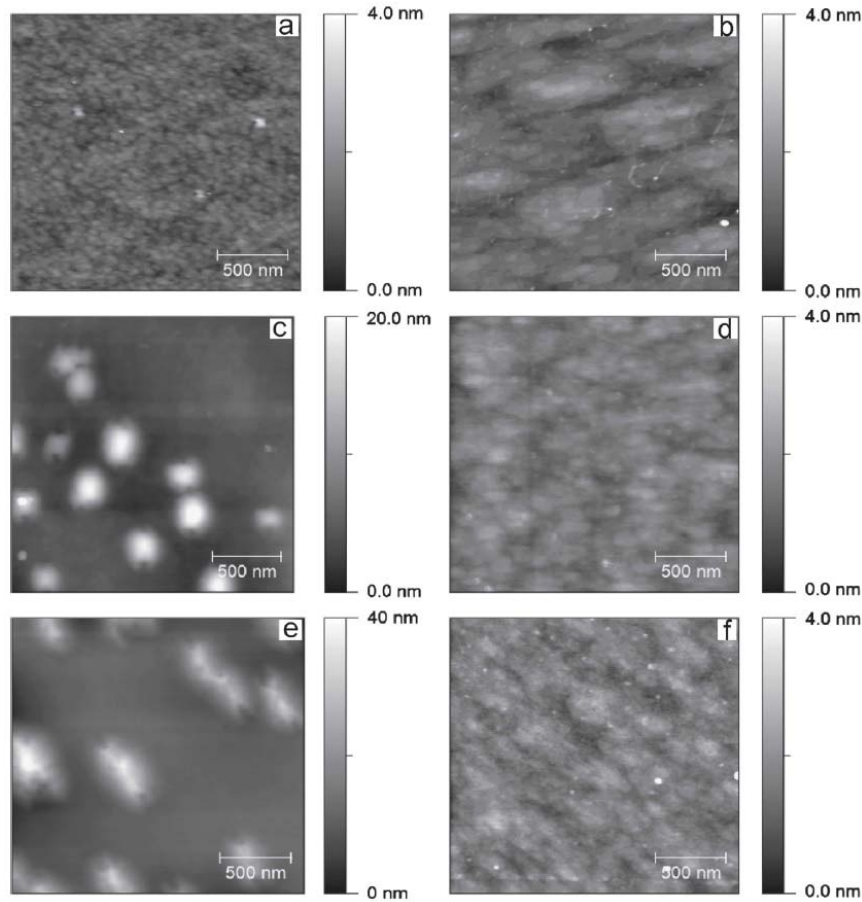


FIGURE 5.5 AFM images ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) for the two series of QD samples capped with a 30nm-thick GaAs layer, (a), (c) and (e) correspond to the first series of structures with 1-, 5- and 10 QD layers, respectively ; (b), (d) and (f) correspond to the second series of structures with 1-, 5- and 10 QD layers, respectively. Note that the z-scale varies for different images.

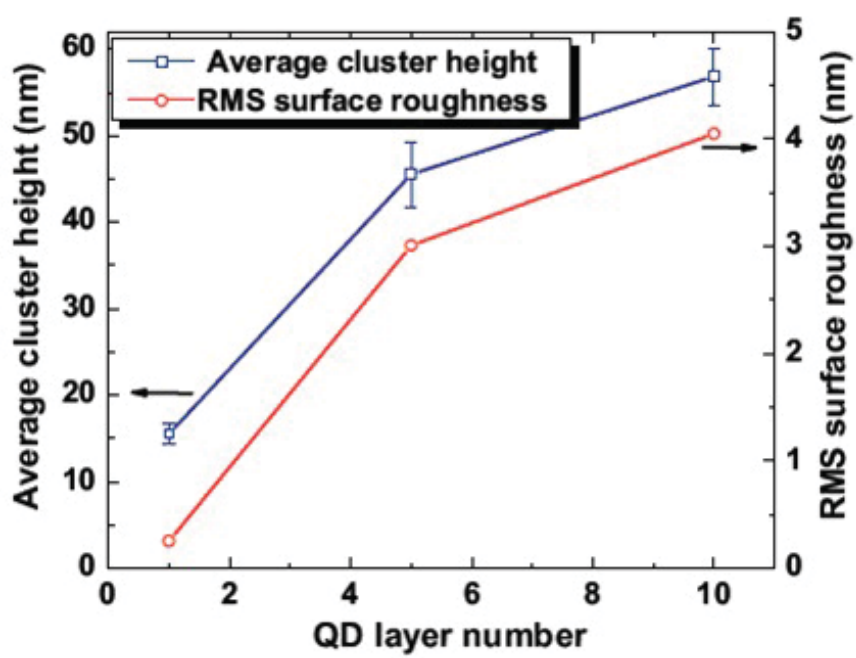


FIGURE 5.6 Averaged InAs cluster heights and calculated root-mean-squared (RMS) surface roughness values from the first series of samples as a function of the number of QD layers. The uncertainties on the average cluster heights are estimated by a Gaussian profiling of the height histogram shown in Fig. 5.4.

For the second series of samples, the AFM images of Fig. 5.5b, d, and f clearly show a reduced surface roughness, with a RMS value of $< 0.2\text{nm}$ for all the samples. This result indicates that the two-step growth method combined with the In-flush technique has successfully removed the tip of the InAs clusters which appear to be the key factor in optimizing the properties of our InAs/GaAs QD multilayer structures. The growth of the "buried" 10 nm cap, at 465°C , appears to be an important step to preserve the initial QD composition and size distribution. The in-situ annealing/flushing process, applied for 10 min under an AsH₃ flux at 565°C , is necessary to "evaporate" the uncapped portion of the InAs clusters. This growth interruption step tends to smooth out the surface without causing a significant shift of the QD PL emission band. The final step consisting in covering the surface with a 20 nm-thick cap grown at 565°C preserves a good surface morphology and a GaAs material of high crystalline quality. Indium-flushing the uncovered portion of the clusters is essential because intermixing will otherwise deteriorate seriously the composition uniformity in the spacing layer grown at high temperature. Our results are in agreement with a previous report on the improvement of the optical and structural quality of MOCVD grown InAs/GaAs QDs using a strain-relief InGaAs layer [105].

4. Conclusion

We have demonstrated the improvement of the optical and structural properties of InAs/GaAs multilayer QD structures grown by CBE, through a modification of the GaAs spacer layer growth conditions. For low temperature and one-step capped QD samples, large and thick InAs clusters are found to alter the optical and morphological properties of the stacked structure. For these samples, a significant reduction of both the QD density and the integrated PL intensity was observed. The detrimental clusters have been successively removed by growing the GaAs SLs in a two-step process which consists in ramping up the growth temperature to produce an indium-flushing treatment. Morphological investigation shows that the QD density and size distribution are preserved up to the tenth layer. Furthermore, the QD integrated PL intensity is found to increase linearly with the increased number of the QD layers indicating considerable improvement of the crystalline quality of the multilayer QD structures. The optimized final structure quality is very promising for CBE growth of high performance QD solar cells.

Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. Michel Gendry for fruitful discussions, to Bernard Paquette for his help during CBE runs and for fruitful discussions, Éric Breton and Gabriel Laliberté for technical help with the experimental setup. This work was supported financially by NSERC, CFI, FQRNT, and Nano-Québec.

5.3 Conclusion

Une étude comparative des propriétés structurelles et optiques des structures réalisées avec et sans la technique d'indium-flush a été présentée. Avec la méthode conventionnelle de croissance, une détérioration de la qualité cristalline des structures à multicouches de BQs a été observée. Cependant, l'ajout d'une étape d'indium-flush lors de la croissance de la couche d'espacement de GaAs a montré une amélioration considérable de la qualité cristalline des structures prouvée par la conservation de la densité et de la distribution de taille de BQs et l'augmentation linéaire de l'intensité intégrée de PL en fonction du nombre de couche de BQs. La qualité de la structure finale optimisée est très prometteuse pour la croissance CBE des cellules solaires à BQs à haute performance.

Chapitre 6

L'effet de la troncature des boîtes sur la performance de cellules solaires à multicouches de boîtes quantiques d'InAs/GaAs

Dans le cinquième chapitre, nous avons optimisé des structures multicouches à BQs InAs/GaAs via la technique de l'indium-flush. La qualité de la structure finale optimisée est très prometteuse pour la croissance CBE de cellules solaires à BQs de haute performance. La hauteur des BQs, contrôlée par le procédé d'In-flush, semble avoir un effet important sur la performance de tels dispositifs. Ce chapitre montre les résultats obtenus pour des structures InAs/GaAs crues par la technique CBE.

6.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation : Jihene Zribi : Étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

Denis Morris : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

Bouraoui Ilahi : Department of Physics and Astronomy, College of Sciences, King Saud University, 11451 Riyadh, Saudi Arabia.

Bernard Paquette : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

Abdelatif Jaouad : Professionnel de recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

Mathieu Tabori : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

Olivier Thériault : Étudiant au doctorat, Centre de recherche en photonique, École de génie électrique et informatique, Université d'Ottawa

Karin Hinzer : Professeure associée, Centre de recherche en photonique, École de génie électrique et informatique, Université d'Ottawa

Gilles Patriache : Chercheur, Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, CNRS

Vincent Aimez : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

Richard Arès : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

État de l'acceptation : À soumettre

Revue : IEEE Journal of Photovoltaic

Titre français : L'effet de la troncature des boîtes sur la performance de cellules solaires à multicouches de boîtes quantiques d'InAs/GaAs

Contribution au document : Cet article montre l'effet de l'insertion des boîtes quantiques dans une cellule simple-jonction de GaAs. L'influence de la hauteur des boîtes quantiques sur la performance du dispositif solaire a été étudiée en utilisant la technique de l'indium-flush. L'insertion des plus petites boîtes quantiques avec une faible barrière de confinement a permis une amélioration de la performance de la cellule solaire. Dans cet article, on montre que c'est la cellule à 10 plans de BQs qui présentent les meilleures caractéristiques. Noter que nous avons aussi réalisé des structures à 20 plans de BQs présentant un maintien de la qualité cristalline des couches. Malheureusement, les cellules fabriquées sur ces structures à 20 plans de BQs ont été endommagées lors d'une des dernières étapes de fabrication (gravure de la couche de contact entre les électrodes métalliques). On peut facilement présumer que la performance de ces cellules aurait encore été supérieure. Ceci reste à confirmer.

J'ai effectué avec l'assistance de Bernard Paquette la croissance des cellules solaires. Toutes les caractérisations morphologique optique des échantillons ont été réalisées par moi-même. G. Patriache a fait les mesures TEM des empilement des BQs. La fabrication des cellules est le fruit du travail de A. Jaouad. J'ai participé aux premiers travaux de caractérisation optique des cellules qui ont été faites à l'Université d'Ottawa, avec la collaboration d'Olivier Thériault. Une autre série de mesures (courbes EQE et I-V) a été réalisée sur un nouveau simulateur installé à l'Université de Sherbrooke. Ces dernières caractérisations des cellules ont été effectuées par Mathieu Tabori. J'ai analysé les résultats et rédigé la première version de l'article. D. Morris, B. Ilahi, B. paquette, A. Jaouad, M. Tabori, O. Thériault, K. Hinzer, G. Patriache, V. Aimez et R. Arès ont révisé l'article. D. Morris et R. Arès ont supervisé l'ensemble des travaux.

Résumé en français : L'effet de la troncature des boîtes sur la performance de cellules solaires à multicouches de boîtes quantiques d'InAs/GaAs est étudié. Les différentes struc-

de cellules solaires à multicouches de boîtes quantiques d'InAs/GaAs tures ont été crues par épitaxie par jets chimiques (CBE) et un procédé d'indium-flush a été utilisé pour contrôler la hauteur des boîtes. Une série d'échantillons de dix-couches avec boîtes tronquées à une hauteur de 5 nm et de 2.5 nm, respectivement, sont étudiées. Les meilleures caractéristiques de cellule solaire sont obtenues pour une structure à multicouches ayant la plus faible hauteur de boîtes et ces caractéristiques sont liées aux bonnes propriétés structurales de l'empilement multicouches et des BQs. Sous éclairage de 1-soleil, la troncature de la hauteur des boîtes augmente la densité de courant court-circuit (J_{SC}) de 3.1 mA/cm², une tension circuit-ouvert (V_{OC}) de 31 mV, et une efficacité de conversion de 1.9%. L'efficacité absolue de cette cellule optimisée est 0.6% plus haute que celle obtenue pour la cellule solaire GaAs simple-jonction de référence.

6.2 Effect of dot-height truncation on device performance of multilayer InAs/GaAs quantum dot solar cells

Abstract—The effect of dot-height truncation on device performance of multilayer InAs/GaAs quantum dot solar cells (QDSCs) is investigated. The different structures were grown by chemical beam epitaxy (CBE) and an indium-flush process is used to control the dot height. A series of ten-layer samples with dots truncated at height of 5 and 2.5 nm, respectively, are studied. Best solar cell characteristics are obtained for multilayer structure having the smaller dot height and these characteristics are linked to high-quality structural properties. Under 1-sun illumination, the truncation of the dot height increased the short-circuit current density (J_{SC}) by 3.1 mA/cm², the open-circuit voltage (V_{OC}) by 31 mV, and the conversion efficiency by 1.9%. The absolute efficiency of this optimized cell is 0.6% higher than the one obtained for the reference single-junction GaAs solar cell.

I. INTRODUCTION

Many approaches have been proposed to improve the single junction solar cell (SC) efficiency and exceed the Shockley-Queisser limit of 31% [119] such as multi-junction SCs [24] and multiple transitions (MTs) SCs [200]. These approaches consist in minimizing transmission and thermalization losses by better utilizing the solar spectrum. InGaP/GaAs/Ge

multi-junction SCs are now commonly investigated for this end. Despite the significant improvement in efficiency ensured by these SCs, their conversion efficiency is limited by the GaAs middle subcell. Indeed, the GaAs junction produces the lowest current of all subcells, which limits the total current produced by the triple junctions SCs, as the subcells are series connected. The multiple transitions SCs approach aims to create available states within the gap in order to increase the photocurrent produced by the GaAs subcell [43, 201]. This approach can be realized by the integration of an intermediate band within the bandgap of the host material [43, 138, 202, 203]. Theoretical predictions show that intermediate band SCs (IBSCs) can reach a conversion efficiency of 63% [43]. Quantum dots (QDs) are interesting candidate because they provide strong absorption and well-separated confined levels related to their zero-dimensional density of states [204]. Insertion of InAs QDs into the intrinsic region of a *p-i-n* GaAs single junction has been used to improve the photocurrent produced by this cell [31, 32, 55]. The increase in photocurrent originates from the absorption of low-energy photons and the subsequent collection of carriers generated within the QDs through thermal activation and/or tunneling mechanisms [25, 29, 31]. In order to enhance the generated photocurrent, a large QD density is necessary [205]. This can be ensured by a vertical stacking of several QD layers. However, the strain accumulation and the subsequent generation of defects observed as the number of QD layers is increased tend to limit the performances of such solar cells [99, 141]. A strain compensation technique, based on alternating layers of tensile and compressive strain, has been developed to prevent the formation of such defects. Interesting results have been obtained using GaP, GaNAs and GaAsP materials as strain compensation layers in InAs/GaAs QD multilayer structures [31, 58, 89]. A rigorous design of the overall structure is thus required to achieve efficient SCs.

The so-called indium-flush technique was also used to improve the crystalline quality of QD multilayers [9, 34, 99, 103, 105, 196, 197]. This approach was successfully applied to CBE-grown InAs/GaAs QD structures by our group [106]. A structure consisting in ten layers of high-density coherently-strained QDs was obtained by evaporating the uncovered tips of the incoherent InAs islands.

Despite the above-mentioned techniques used to increase the photocurrent, most of the InAs/GaAs QDSCs show a severe open-circuit voltage (V_{OC}) loss relative to single junction GaAs solar cells, and this limits their efficiency [31, 32, 34, 55, 56, 58, 142]. For current matched multi-junction solar cells, the drawback of V_{OC} degradation in the middle

GaAs junction is compensated by the overall photocurrent increase in all junctions. Based on IBSC concept, a real preservation of the open-circuit voltage is only possible if each band (conduction, valence and intermediate) can be described by decoupled quasi-Fermi levels [25]. For QDSCs, this is normally achieved only under the condition where a second photon absorption from the intermediate band becomes more likely than other mechanisms that also depopulate the electronic levels of the quantum dots [25, 138]. For InAs/GaAs QDSCs under open-circuit conditions, tunneling and thermal escape of electrons from the dots tend to align the quasi-Fermi level of the GaAs conduction band in the collector to the QD electron level in the intrinsic part of the device, thus reducing the V_{OC} . One can increase the oscillator strength of the optical transitions from the intermediate band (IB) to the conduction band (CB) through the formation of a real QD miniband. However, this is difficult to achieve with conventional techniques used to grow self-assembled dots. Therefore IB-CB optical transitions are instead favored by increasing the equilibrium population of electrons in the QDs by n -type doping. A reduction of the V_{OC} loss was successfully obtained using n -type doping in the barrier close to the QDs [138] and a comparable result was recently reported using direct Si doping in the dots [206].

Alternative approaches, based on the search of optimized growth conditions for obtaining small QD confinement barrier as well as multilayer structure with high QD density and improved photocarrier lifetime have been explored to limit the V_{OC} loss. A significant reduction of V_{OC} loss has been reported for InAs/GaAs QDSCs [33, 207, 208]. In a first study, this was obtained by reducing the QD confinement barrier using optimized InAs coverage and a two-step deposition method for the growth of the GaAs spacing layer [207]. Another group has also reported a slight efficiency increase of the QDSCs over a control GaAs SC [33, 208]. Their results were obtained using a reduction in InAs coverage that limits the formation of large dots and favors a high QD density, along with a proper strain-balancing technique that allows growing up to 40 QD layers of high crystalline quality.

While GaAs solar cell with InAs QD structures fabricated by conventional growth techniques, such as metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) and molecular beam epitaxy (MBE), have been widely studied [5, 9, 31, 32, 34, 58, 98, 146], chemical beam epitaxy (CBE) has not yet been used to fabricate such structures, to the best of our knowledge. Furthermore, MOCDV have been used commercially to manufacture high-efficiency QD triple-junction SCs [148]. Since CBE is a promising growth technology for photovoltaic application as it allows mass production with the lowest cost [59], more attention must be given to this tech-

nique. In this paper, the effect of dot-height truncation on device performance of InAs/GaAs QDSCs grown by CBE is investigated. The device growth and fabrication is first described. Then, the QD energy levels and properties are investigated for two SCs with dots truncated at a height of 5 nm and 2.5 nm, respectively. Finally, their electrical performance are evaluated through the comparison of their external quantum efficiency and J-V curves with a reference SC.

II. EXPERIMENTAL SETUP

The samples were grown in a V90F CBE reactor. Trimethylindium (TMIn), Triethylgallium (TEGa) and cracked arsine (AsH_3) were used as precursors. 1- and 10-QD layer stacks were first grown to study the crystalline quality in QD multilayers. The substrate was annealed at 620°C under an arsine flux for oxide desorption. A 300 nm GaAs buffer was grown at 565°C at a growth rate of 1.86 m/h. The InAs QD layers with a nominal thickness of 2 monolayers (ML) were deposited at 465°C at a growth rate of 0.2 ML/s. After the QD layer growth, a growth interruption for 30 s under AsH_3 flux was used to stabilize the QDs prior to the capping process. The QD layers were first capped with 10 nm of GaAs at the same growth temperature (465°C) in order to prevent indium desorption and interdiffusion effects. The flow of group III precursor was then interrupted to perform an in-situ annealing treatment at 565°C for 10 min before growing the remaining 20 nm-thick GaAs SL at this temperature. Then, the sample was annealed for 60 s under an AsH_3 flux in order to stabilize QDs prior the capping process. Similar uncapped samples have also been grown for morphological investigation using atomic force microscopy (AFM) operating in tapping mode with a silicon tip.

GaAs *p-i-n* solar cells were grown on *n*-type (001) GaAs substrate. For QDSCs, QDs were grown in intrinsic region [209] that consists of a 30 nm-thick GaAs buffer grown at 565°C followed by an undoped InAs QD multilayer structure where each QD layer is separated by 30 nm-thick GaAs spacer layer (SL). For the reference cell, the intrinsic region consists of a 660 nm-thick GaAs layer grown at 565°C. The intrinsic region of each solar cell is embedded in similar single-junction structure consisting in a 3200 nm-thick *n*-doped GaAs base and a 200 nm-thick *p*-doped GaAs emitter. The device structure is completed with the deposition of a 40 nm-thick p^+ -doped $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ layer (that acts as a window layer) and a 200 nm-thick p^+ -doped GaAs cap layer. All these layers were grown at 565°C. Two extra QDSC structures, with dots truncated at height of 2.5 nm and 5 nm respectively,

were grown. The growth procedure of the QDs went as follows : after the deposition of 2 ML of InAs at 465°C, QDs were first capped by a 2.5 nm or 5 nm-thick GaAs layer at the same temperature. During the In-flush process, the flow of group III precursor was interrupted and the substrate temperature was ramped up to 610°C during 220 s. The annealing treatment was performed for 70 s in order to eliminate the surface resident indium and to flatten the top of QDs. The temperature was then decreased to 565°C to grow the remaining GaAs SL. The temperature was then ramped back down to the QD growth temperature to grow the subsequent QD layers. Each QDSC structure encompasses a stack of 10 QD layers.

The microfabrication of solar cells starts by a simple evaporation of Ni/Ge/Au alloy on the backside of the grown wafers in order to define the base contact. The emitter grid was fabricated using a photolithography/lift-off process of a Pt/Ti/Au structure, followed by a rapid thermal annealing (RTA) at 350°C in a forming gas atmosphere. As a final step, the p^+ -GaAs contact layer was chemically etched selectively relative to the AlGaAs window layer using the metallic grid of the emitter as a mask. Finally, $3.82 \times 3.83 \text{ mm}^2$ solar cell devices were cleaved from the processed wafers.

SC characteristics are determined using external quantum efficiency (EQE) measurements and current-voltage (J-V) curves. EQE measurements are made using a IQE-200 instrument from Oriel, with a 300 W Xenon light source (Model 66485), a grating monochromator, and a lock-in amplifier (Merlin lock-in, Model 70100). I-V curves were obtained using a continuous-wave Oriel 92191 solar simulator powered by a 1600 W Ozone Free Xenon lamp (Model 62711) at room temperature and under 1-sun illumination (1000 W/m^2).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. QD multilayer structure growth

Figure 6.1 shows AFM images after the growth of the first and the tenth QD layer. The growth condition (In coverage, temperature and gas flow) was optimized to obtain small dots at high density. Statistics done on the AFM image of the first uncapped QD layer (Fig. 6.1a) reveal an average dot height of 5 nm and a QD density of $3.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. This average dot height dictates our choice of low-temperature grown GaAs cap layer thicknesses. With a first GaAs cap layer thickness of 5 nm (or below) and the use of the In-flush technique it is effectively possible to truncate the height of thicker QDs.

For the structure with 10 QD layers, the embedded dots have been truncated at 10 nm in order to suppress the formation of large InAs clusters [106] and to favour a high density of small QDs. This structure was grown to study the influence of the In-flush technique on the crystalline quality of the QD multilayer structure. It is important to note that most of the dots (averaged height of 5 nm) are unaffected by this In-flush process since the GaAs cap layer is 10 nm-thick for this structure. The AFM image corresponding to the tenth-QD layer surface (Fig. 6.1b) shows a slightly reduced QD density of $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ compared to the one measured on the first-QD layer surface (Fig. 6.1a). Therefore, the indium-flush technique allows preserving the initial QD morphological properties up to the tenth stacked layers. This is confirmed by aberration-corrected STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) results. The atomic resolution HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field) images of the 10- QD layer structure are shown in Fig. 6.2. There are no apparent dislocations in this multilayer QD structure. This is further confirmed by PL measurements (not shown here) that show a linear increase of the QD integrated PL intensity as a function of the number of layers. The HAADF-STEM image of a portion of this multilayer structure around a single dot (Fig. 6.2b) shows the high-crystalline quality of the InAs/GaAs structure. The contrast profile along the dot growth axis reveals a dot height slightly smaller than 5 nm.

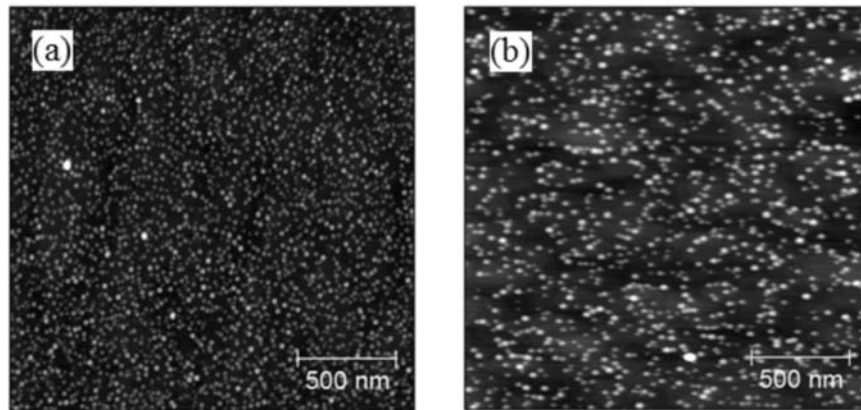


FIGURE 6.1 AFM images ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) of uncapped QD surfaces for two samples : (a) 1- and (b) 10-QD layers.

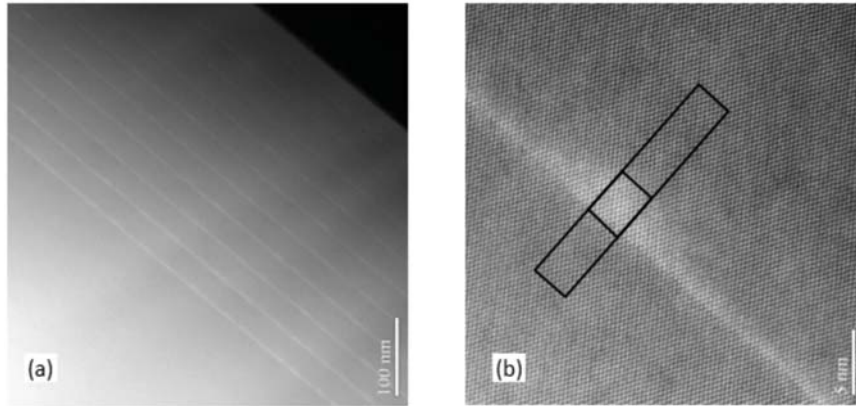


FIGURE 6.2 HAADF-STEM images of : (a) the structure having 10- QD layers and (b) a single InAs dot in this structure. The contrast profile can be measured along the black rectangle in b) for an estimation of the dot height.

B. Luminescence properties

Low-temperature (18 K) photoluminescence (PL) and room-temperature (300 K) electroluminescence (EL) measurements have been performed for the three solar cell structures designated as reference, 2.5 nm- and 5 nm- QDSC structures. These results are shown in Fig. 6.3 and Fig. 6.4, respectively. The PL feature at 820 nm (1.51 eV) comes from carrier recombination in GaAs barriers. This emission band is visible for all SC structures. For the QDSC structures, the emission band around 840 nm (1.47 eV) comes from optical transitions within the InAs wetting layer (thin quantum well). The broad emission band observed at higher wavelengths comes from the recombination of carriers or excitons in the QDs. A reduction of the low-temperature (465°C) grown GaAs cap layer thickness from 5 to 2.5 nm causes a blue-shift of the QD PL peak. This observation is consistent with the expected reduction in the averaged dot height [99, 100]. Moreover, the 5 nm-QDSC PL spectrum shows extra shoulders at high energy which are the signature of optical transitions from the QD excited states. The presence of these features is again consistent the extra confined states in thicker quantum dots.

The positions of the maximum 300 K-EL band (see Fig. 6.4) are at 870 nm, 1000 nm and 1120 nm for the reference SC, the 2.5 nm-QDSC and the 5 nm-QDSC, respectively. This gives a good indication of the absorption band-edge expected for each SC structures under normal device operation. The addition of QDs in the intrinsic layer of the solar cell increases its absorption range. The asymmetry observed for the 2.5 nm-QDSC structure

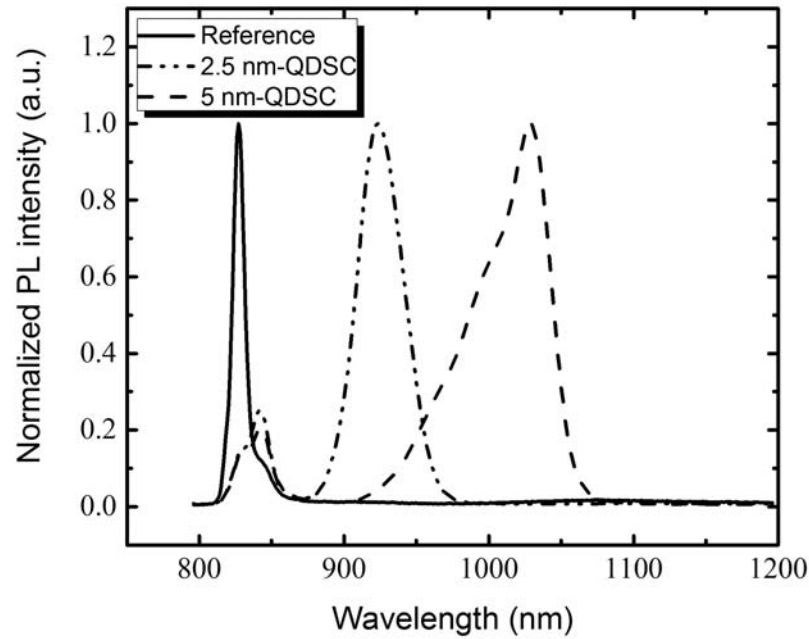


FIGURE 6.3 Low-temperature (18 K) PL spectra of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC structures.

is mainly due to the proximity of the WL emission band that peaks at 930 nm. For the 5 nm-QDSC structure the asymmetry observed in the EL spectrum can come from two effects : i) emission from excited QD confined states and ii) emission from smaller dots that are present in this QD ensemble.

C. Solar cell characteristics

Figure 6.5 shows external quantum efficiency (EQE) measurements obtained for the different solar cells. For the reference SC, the EQE drops drastically at 870 nm which corresponds to the GaAs absorption band-edge at 300 K. As expected, the SC EQE increases in the near-infrared for structures with QDs and the photocurrent generated above 1000 nm is higher for the 5 nm-QDSC structure. For wavelength values < 850 nm, it is interesting to note that the EQE is slightly higher for the 2.5 nm-QDSC : it reaches 70% at 600 nm which corresponds to an enhancement of 9% compared to the reference cell. This enhancement might be related to an increased absorption coefficient at these wavelengths coupled to a high collection efficiency of the photocarriers generated in the WL regions of the SC structure. Below 450 nm, the EQE curve is very sensitive to the surface morphology obtained after

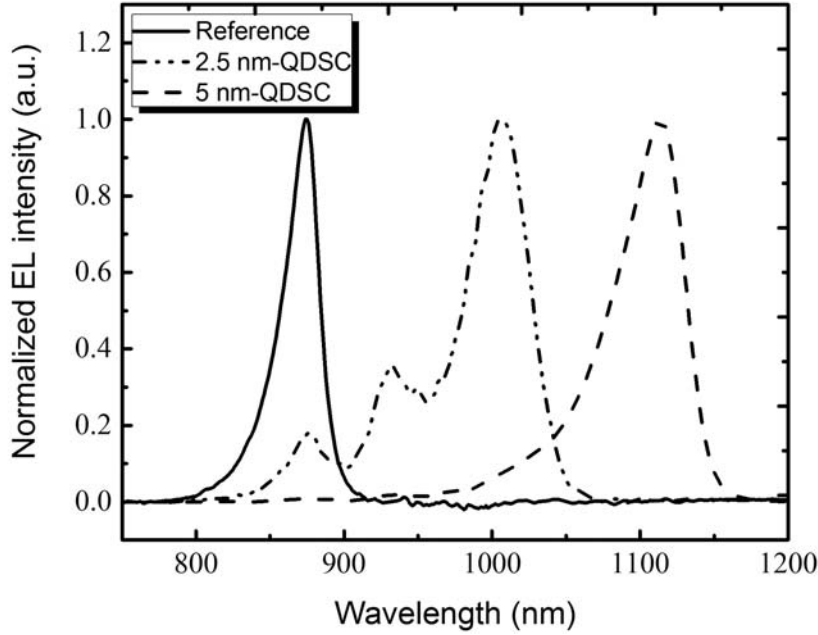


FIGURE 6.4 Normalized electroluminescence spectra (300 K) of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC.

etching the p^+ -contact layer, so it is not relevant to discuss the small changes observed in this spectral region between the three curves.

Figure 6.6 shows the J-V characteristics of the three SCs. Device parameters extracted from these measurements are the open-circuit voltage (V_{OC}), the short-circuit current density (J_{SC}), the fill factor (FF), and the SC efficiency (η). These parameters are given in Table I. For the 5 nm-QDSC, the V_{OC} drops by 69 mV compared to the reference GaAs SC. The V_{OC} loss is reduced by 38 mV for the 2.5 nm-QDSC. This improvement results from a reduced QD confinement barrier that facilitates the extraction of photocarriers generated in the dots and reduces the carrier capture probability by these dots [44]. Similar enhancement of V_{OC} has been achieved for InAs/GaAs QDSCs optimized using other growth techniques [33,207].

The 2.5 nm-QDSC exhibits the highest J_{SC} and η (efficiency) values : the short-circuit current is enhanced by 17% while the efficient is improved by 5% compared to the reference solar cell. So far, this is the highest efficiency enhancement reported for non-commercial InAs/GaAs QDSCs. Even though the increase in the absorption range originating from the 5 nm QDs is larger than the 2.5 nm QDs, the J_{SC} of the according solar cells does not

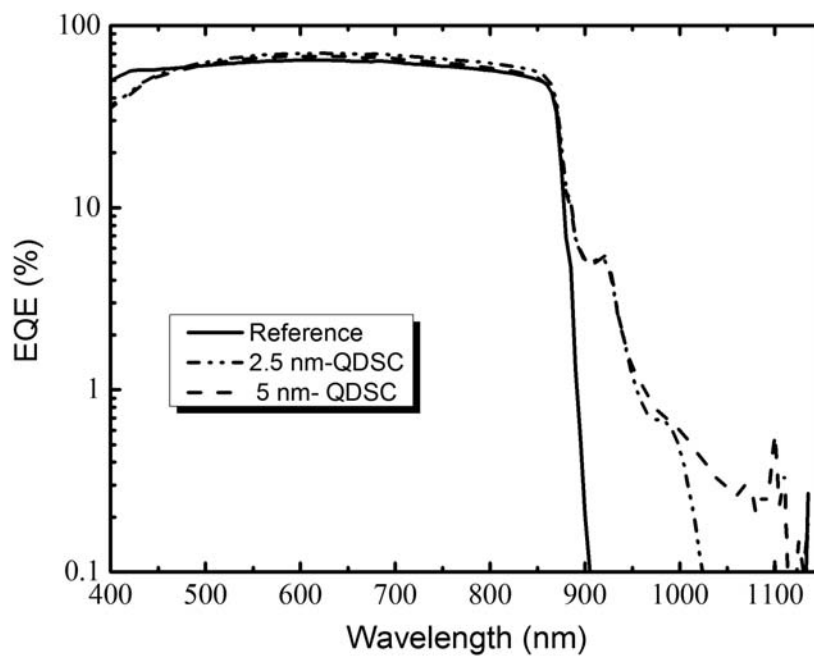


FIGURE 6.5 External quantum efficiency of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC.

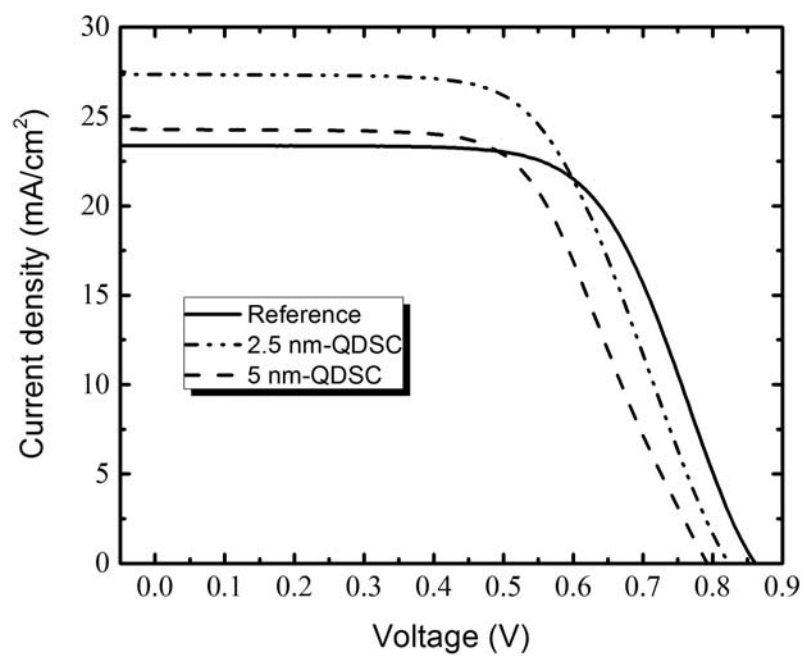


FIGURE 6.6 J-V characteristics of the reference SC, 2.5 nm-QDSC and 5 nm-QDSC.

follow the same trend. The discrepancy arises from the difference in EQE in the 500-900 nm region. In this region, absorption from the bulk GaAs semiconductor dominates the EQE. However, as mentioned earlier, the QD confinement barrier is higher for the 5 nm dots. The carrier capture probability and the carrier recombination rate in these dots are also higher leading to a lesser J_{SC} with just 4% of enhancement compared to the reference solar cell [30,44]. What this measurement demonstrates is that cells have a higher efficiency when the energy levels of the QDs approaches the bulk GaAs bandgap. Common knowledge in IBSC operations shows that the energy level needed for good operation lies more in the middle of the bandgap [210]. Since the measurements demonstrates a behavior that is contrary to those conclusions, we can conclude that the thermionic emission is dominant in those devices, and that the IBSC effect is negligible. Therefore, it is crucial to limit the QD confinement barrier height to improve all device parameters. The high-performance solar cell, previously realized by Guimard et al. [207] by MOCVD, embedded five QD layers with dot-height truncated at 4 nm. In our work, we have first demonstrated the capability to use the In-flush technique for obtaining high-quality multilayer QD structure grown by CBE. We have also shown that one can achieve improved SC performance by increasing the number of QD layers from 1 to 10 and by reducing the dot height to 2.5 nm. Finally note that the J_{SC} value of our reference cell is comparable to that of the best GaAs solar cells fabricated so far. However, the V_{OC} value of this cell is smaller than the near 1V value obtained by Bailey et al. [33] for a SC structure having a 100 nm-thick GaAs intrinsic region, compared to 660 nm for our reference cell. Therefore a higher dark current and a smaller V_{OC} value are expected for such a cell. It is important to mention that the SC performance can be further improved by a better design of the overall structure (doping levels and thicknesses for each layer) and by optimizing the various fabrication processes (etching, metallization, deposition of an anti-reflection coating). This study focuses on the performance improvement provided by the QDs. By increasing the efficiency of the reference cell, the QD-enhanced cells shall follow a similar trend.

Device	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
Reference SC	861.4	23.4	64.2	12.9
2.5 nm-QDSC	823.3	27.4	60.0	13.5
5 nm-QDSC	792.3	24.3	60.2	11.6

TABLE 6.1 DEVICE PARAMETERS FOR THE THREE SOLAR CELLS

VI. CONCLUSION

Multi-layer InAs/GaAs QD solar cells were fabricated and measured. Results were compared to the characteristics obtained for a reference GaAs SC. The structures were grown by CBE and an In-flush approach enabled engineering the dot-height while preserving the optical and structural properties up to the tenth layer. This conclusion is supported by luminescence measurements and STEM micrographs. The multilayer QDSC with dot-height truncated at 2.5 nm shows the best performance. In comparison with the reference solar cell, the V_{OC} loss is reduced to 38 mV, the J_{SC} value is enhanced by 17% and the efficient is improved by 5%. Reducing the QD confinement barrier is found to be crucial for improving the overall efficiency of the solar cell. Further improvement is expected by increasing the number of QD layers.

Acknowledgments

This work was supported financially by NSERC, FRQNT-RQMP (Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe), and Nano-Québec. The authors would like to thank Artur Turala for Cell fabrication, Dr. M. Gendry (ECL, France) for valuable discussions, and G. Laliberté and E. Breton for their technical support.

6.3 Conclusion

L'effet de la hauteur des boîtes quantiques sur la performance d'une cellule simple-jonction a été étudié. Le contrôle de la hauteur des boîtes quantiques a été effectué par la technique de l'indium-flush. Cette technique assure l'élimination des grandes boîtes, ou îlots relaxés, qui détériorent la qualité cristalline de la structure à multicouches de BQs. Une meilleure performance a été montrée par la cellule solaire à BQs tronquées à 2.5 nm de hauteur. Une amélioration de l'efficacité de conversion de 5% par rapport à la cellule de référence a été obtenue.

Conclusion

Dans ce travail de thèse, il a été montré que l'insertion de boîtes quantiques dans une structure cellule solaire présente des avantages au niveau de l'amélioration de certaines des caractéristiques de ces cellules. Ce travail a permis de développer toute la procédure expérimentale afin d'une part de faire croître de telles structures à l'aide de l'épitaxie par jets chimiques, puis d'autre part de fabriquer et de caractériser les cellules solaires. Les conclusions spécifiques aux grandes étapes de ces travaux de thèse sont décrites ici.

Dans un premier temps, le travail a permis de réaliser des structures à BQs crues par épitaxie par jets chimiques. La transition entre les modes de croissance 2D (couche bidimensionnelle de mouillage) et 3D (formation de BQs) a été déterminée expérimentalement. L'optimisation de la taille et de la densité des BQs a été étudiée en fonction de la quantité d'InAs déposée. Les structures à BQs optimisées sont caractérisées par une haute densité de $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et une énergie d'émission de 1.22 eV.

Dans un second temps, un procédé de croissance a été mis en point afin d'optimiser la qualité cristalline des structures à multi-plans de BQs. Son efficacité a été prouvée via une comparaison entre la qualité des multi-plans de BQs crus par la technique conventionnelle et par ce nouveau procédé de croissance. Ce procédé consiste à introduire une étape d'indium-flush, lors de l'épitaxie de la couche d'espacement de GaAs, de façon à évaporer un certain type de défauts nuisibles à la qualité des structures multicouches attendue. Cette étude est primordiale pour l'obtention de structures cellule solaire à multi-plans de BQs de bonne qualité.

Finalement, les cellules solaires ont été réalisées, fabriquées et caractérisées. L'effet de la hauteur des BQs sur la performance des cellules solaires à BQs a été mis en point. Des mesures de l'efficacité quantique externe ainsi que des mesures I-V ont été effectuées pour

caractériser ces cellules solaires. Une amélioration de la performance a été obtenue pour la cellule solaire à BQs tronquées à 2.5 nm de hauteur.

L'ensemble de cette thèse a permis de montrer pour la première fois l'effet des BQs d'InAs et l'influence de leur hauteur sur l'efficacité de conversion des cellules solaires de GaAs crues par CBE.

Les perspectives de ce travail sont en effet l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche barrière de GaAs séparant les couches de BQs sur l'efficacité des cellules solaires à BQs (l'organisation verticale des BQs) vu que le passage tunnel des porteurs entre les BQs sera plus facile. Une étude de l'effet de dopage des BQs serait aussi intéressante. Finalement, l'objectif ultime est de croître des cellules multijonctions en prouvant que la CBE est la technologie de pointe pour les applications d'énergie solaire photovoltaïque.

Bibliographie

- [1] Emmanuel Dupuy. *Croissance et spectroscopie de boîtes quantiques diluées d'InAs/InP(001) pour des applications nanophotoniques à 1.55 μm* . Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (2009).
- [2] Mourad Baira. *Propriétés optiques et modélisation des structures à base de boîtes quantiques pour l'émission à 1.3 μm* . Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2009).
- [3] Nicolas Chauvin. *Spectroscopie de la boîte quantique unique dans les systèmes InAs sur InP et InAs sur GaAs émettant à 1.3 μm et 1.5 μm : application aux sources localisées*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2006).
- [4] Philippe Caroff. *Croissance de boîtes quantiques InAs/InP(113)B pour les applications en télécommunications optiques*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2005).
- [5] J. Tatebayashi, N. Nuntawong, P.S. Wong, Y.-C. Xin, L.F. Lester, et D.L. Huffaker. *Journal of Physics D : Applied Physics* **42**(7), 073002 (12 pp.) – (2009).
- [6] R. Oshima, H. Komiyama, T. Hashimoto, H. Shigekawa, et Y. Okada. Dans *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC-4*, volume 1, 158–161, (2007).
- [7] D. Alonso-Alvarez, A.G. Taboada, Y. Gonzalez, J.M. Ripalda, B. Alen, L. Gonzalez, Jorge M. Garcia, F. Briones, A. Marti, A. Luque, A.M. Sanchez, et S.I. Molina. Dans *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (2008).
- [8] J. Zribi, B. Paquette, A. Turala, A. Boucherif, B. Ilahi, A. Jaouad, V. Aimez, D. Morris, R. Arès, O. Theriault, et Hinzer K. 9. International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems, (2013).
- [9] F.K. Tutu, I.R. Sellers, M.G. Peinado, C.E. Pastore, S.M. Willis, A.R. Watt, T. Wang, et H.Y. Liu. *Journal of Applied Physics* **111**(4), 046101 (3 pp.) – (2012).
- [10] Petibon Stéphane. *Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2009).

- [11] Thibaut Desrues. *Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2009).
- [12] I. Sari-Ali, B. Benyoucef, et B. Chikh-Bled. *Journal of Electron Devices* **5**, 122–126 (2007).
- [13] N. Oleksiy. *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités*. Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [14] Rolf Allan Lüders Morales. *Performance of advanced triple-junction (ATJ) solar cells*. Thèse de Doctorat, Pontificia Universidad Catolica de Chile, (2005).
- [15] Kavita Surana. *Towards Silicon Quantum Dot Solar Cells : Comparing Morphological Properties and Conduction Phenomena in Si Quantum Dot Single Layers and Multilayers*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [16] K. Tanabe. *Energies* **2**(3), 695–696 (2009).
- [17] Jeffrey W. Submitted as coursework for Physics 240, Stanford University, Fall 2010, (2010).
- [18] J. M. Roman. State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, Device designs and applications. Advanced Photovoltaic Cell Design. EN548., (2004).
- [19] Safa O. Kasap. *Optoelectronics and photonics : principles and practices*. Prentice Hall, (2001).
- [20] R. Arès. Le regroupement québécois sur les matériaux de pointe, École d'été, (2011).
- [21] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, et N. Karam. *Energy Environ. Sci.* **2**, 174192 (2009).
- [22] P. Würfel. *Physics of Solar Cells : From Basic Principles to Advanced Concepts*. Physics Textbook, (2009).
- [23] B. Burnett. National Renewable Energy Laboratory. Golden, CO, (2002).
- [24] W. Guter, J. Schone, S.P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welser, E. Oliva, A.W. Bett, et F. Dimroth. *Applied Physics Letters* **94**(22), 223504 (3 pp.) – (2009).
- [25] E. Antolin, A. Marti, P.G. Linares, I. Ramiro, E. Hernandez, C.D. Farmer, C.R. Stanley, et A. Luque. Dans *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 000065–70, (2010).
- [26] A.J Nozik. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **14**(1-2), 115120 (2002).
- [27] Y. Dai, C.G. Bailey, C. Kerestes, D.V. Forbes, et S.M. Hubbard. Dans *IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference*, 000039–44, (2012).
- [28] Xiang-Jun Shang. *Study of quantum dots on solar energy applications*. Thèse de Doctorat, School of Biotechnology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (2012).

- [29] A. Marti, C.R. Stanley, et A. Luque. *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, chapitre Intermediate Band Solar Cells (IBSC) Using Nanotechnology. Tetsuo Soga (2006).
- [30] D. Zhou, G. Sharma, S.F. Thomassen, T.W. Reenaas, et B.O. Fimland. *Applied Physics Letters* **96**(6), 061913 (3 pp.) – (2010).
- [31] S.M. Hubbard, C.D. Cress, C.G. Bailey, R.P. Raffaele, S.G. Bailey, et D.M. Wilt. *Applied Physics Letters* **92**(12), 123512–1 (2008).
- [32] R. Oshima, A. Takata, Y. Shoji, K. Akahane, et Y. Okada. *Physica E* **42**(10), 2757–60 (2010).
- [33] C. G. Bailey, D. V. Forbes, R. P. Raffaele, et S. M. Hubbard. *Applied Physics Letters* **98**(16), 163105–1–163105–3 (2011).
- [34] D. Guimard, M. Ishida, D. Bordel, Lin Li, M. Nishioka, Yu. Tanaka, M. Ekawa, H. Sudo, T. Yamamoto, H. Kondo, M. Sugawara, et Y. Arakawa. *Nanotechnology* **21**(10), 105604 (6 pp.) – (2010).
- [35] M. Udhayasankar, J. Kumar, et P. Ramasamy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5**(1), 75–87 (2003).
- [36] Jonathan Genest. *Interdiffusion de puits quantique contrôlée par laser excimer pour l'intégration monolithique de dispositifs photoniques*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (2008).
- [37] G. Kolhatkar. Mémoire de Maîtrise, University of Ottawa, (2010).
- [38] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, et A.M. Baro. *Review of Scientific Instruments* **78**(1), 13705–1 (2007).
- [39] D. Guimard, J. Tatebayashi, M. Nishioka, T. Yang, S. Tsukamoto, et Y. Arakawa. *Techniques de l'ingénieur. Electronique* **1** (2006).
- [40] P.M. Petroff, A. Lorke, et A. Imamoglu. *Physics Today* **54**(5), 46–52 (2001).
- [41] D. Pan, Y.P. Zeng, et M.Y. Kong. *Microelectronic Engineering* **43-44**, 79–83 (1998).
- [42] S. Maimon, E. Finkman, G. Bahir, S.E. Schacham, J.M. Garcia, et P.M. Petroff. *Applied Physics Letters* **73**(14), 2003–5 (1998).
- [43] A. Luque et A. Marti. *Physical Review Letters* **78**(26), 5014–17 (1997).
- [44] A. W. Walker, O. Theriault, J. F. Wheeldon, et K. Hinzer. *IEEE J. Quantum Electron.* **3**(3), 1118–1124 (2013).
- [45] A.W. Bett, S.P. Philipps, S. Essig, S. Heckelmann, R. Kellenbenz, V. Klinger, M. Niemeyer, D. Lackner, et F. Dimroth. Dans *Proceedings of 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, (2013).
- [46] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, et Y. Yazawa. *Japanese Journal of Applied Physics* **35**(2B), 1273–5 (1996).

- [47] R.R. King, N.H. Karam, J.H. Ermer, N. Haddad, P. Colter, T. Isshiki, H. Yoon, H.L. Cotal, D.E. Joslin, D.D. Krut, R. Sudharsanan, K. Edmondson, B.T. Cavicchi, et D.R. Lillington. Dans *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 998–1001, (2000).
- [48] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, et B.E. Hammons. *Applied Physics Letters* **74**(5), 729–31 (1999).
- [49] D.B. Jackrel, S.R. Bank, H.B. Yuen, M.A. Wistey, J.S. Harris, A.J. Ptak, S.W. Johnston, D.J. Friedman, et S.R. Kurtz. *Journal of Applied Physics* **101**(11), 114916–1 (2007).
- [50] A.J. Ptak, D.J. Friedman, S. Kurtz, et R.C. Reedy. *Journal of Applied Physics* **98**(9), 94501–1 (2005).
- [51] J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, et B.M. Keyes. *Journal of Crystal Growth* **195**(1-4), 401–8 (1998).
- [52] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, et J.M. Olson. *Journal of Crystal Growth* **195**(1-4), 409–15 (1998).
- [53] Li T. Siew, M. S. Wai, M.J. Steer, Z. Shiyong, S. Ng Jo, et J.P.R. David. Dans *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 8256, 82561E (10 pp.) –, (2012).
- [54] R.R. King, M. Haddad, T. Isshiki, P. Colter, J. Ermer, H. Yoon, D.E. Joslin, et N.H. Karam. Dans *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 982–5, (2000).
- [55] Y. Okada, R. Oshima, et A. Takata. *Journal of Applied Physics* **106**(2), 024306 (3 pp.) – (2009).
- [56] A. Marti, E. Antolin, C.R. Stanley, C.D. Farmer, N. Lopez, P. Diaz, E. Canovas, P.G. Linares, et A. Luque. *Physical Review Letters* **97**(24), 247701–1 (2006).
- [57] C. Bailey, C. Cress, R. Raffaele, S. Hubbard, W. Maurer, D. Wilt, et S. Bailey. Dans *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 1031, 37–42, (2008).
- [58] V. Popescu, G. Bester, M.C. Hanna, A.G. Norman, et A. Zunger. *Physical Review B* **78**(20), 205321 (17 pp.) – (2008).
- [59] M. Yamaguchi, T. Warabisako, et H. Sugiura. *Journal of Crystal Growth* **136**(1-4), 29–36 (1994).
- [60] D. Bimberg, M. Grundmann, et N. N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures*. John Wiley and Sons, (1999).
- [61] Y. Arakawa et H. Sakaki. *Applied Physics Letters* **40**(11), 939–41 (1982).
- [62] R.C. Ashoori. *Nature* **379**(6564), 413–19 (1996).
- [63] Z.I. Alferov. *Semiconductors* **32**(1), 1–14 (1998).
- [64] J.-M. Gerard et B. Gayral. *Journal of Lightwave Technology* **17**(11), 2089–95 (1999).

- [65] V. Celibert, E. Tranvouez, G. Guillot, C. Bru-Chevallier, L. Grenouillet, P. Duvaut, P. Gilet, P. Ballet, et A. Million. *Journal of Crystal Growth* **275**(1-2), 2313–19 (2005).
- [66] K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, et Jeong-Sik Lee. *Applied Physics Letters* **74**(8), 1111–13 (1999).
- [67] D.C. Glatthli et M. Sanquer. *Des Nanosciences au Nanotechnologies* (52), 18–21 (2005).
- [68] M. Grundmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, et Zh.I. Alferov. *Physical Review Letters* **74**(20), 4043–6 (1995).
- [69] J.-Y. Marzin, J.-M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier, et G. Bastard. *Physical Review Letters* **73**(5), 716–19 (1994).
- [70] S. Fafard, D. Leonard, J.L. Merz, et P.M. Petroff. *Applied Physics Letters* **65**(11), 1388–90 (1994).
- [71] R. Leon, P.M. Petroff, D. Leonard, et S. Fafard. *Science* **267**(5206), 1966–8 (1995).
- [72] I. N. Stranski et L. Krastanow. *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse Iib.* Akademie der Wissenschaften Wien, (1938).
- [73] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, et G. Le Roux. *Applied Physics Letters* **47**(10), 1099–101 (1985).
- [74] P.B. Joyce, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, et T.S. Jones. *Applied Physics Letters* **79**(22), 3615–3615 (2001).
- [75] G.D. Lian, J. Yuan, L.M. Brown, G.H. Kim, et D.A. Ritchie. *Applied Physics Letters* **73**(1), 49–51 (1998).
- [76] B. Legrand, J.P. Nys, B. Grandidier, D. Stievenard, A. Lemaitre, J.M. Gerard, et V. Thierry-Mieg. *Applied Physics Letters* **74**(18), 2608–10 (1999).
- [77] B. Grandidier, Y.M. Niquet, B. Legrand, J.P. Nys, C. Priester, D. Stievenard, J.M. Gerard, et V. Thierry-Mieg. *Physical Review Letters* **85**(5), 1068–71 (2000).
- [78] G.S. Solomon, J.A. Trezza, et Jr. Harris, J.S. *Applied Physics Letters* **66**(8), 991–3 (1995).
- [79] G.S. Solomon, J.A. Trezza, et Jr. Harris, J.D. *Applied Physics Letters* **66**(23), 3161–3 (1995).
- [80] S. Fafard, H.C. Liu, Z.R. Wasilewski, J. McCaffrey, M. Spanner, S. Raymond, C.Ni. Allen, K. Hinzer, J. Lapointe, C. Struby, M. Gao, P. Hawrylak, C. Gould, A. Sachrajda, et P. Zawadzki. Dans *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 4078, 100–114, (2000).
- [81] Y. Nakata, Y. Sugiyama, et M. Sugawara. *Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots*, chapitre Molecular beam epitaxial growth of self-assembled InAs/GaAs quantum dots. Mitsuru Sugawara (1999).

- [82] S. Farfad, R. Leonard, D. Leonard, J.L. Merz, et P.M. Petroff. *Physical Review B* **52**(8), 5752–5 (1995).
- [83] H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J.P. Kotthaus, et P.M. Petroff. *Physical Review Letters* **73**(16), 2252–5 (1994).
- [84] P. Hawrylak et A. Wojs. *Semiconductor Science and Technology* **11**(11S), 1516–20 (1996).
- [85] H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.C. Choo, M.D. Kim, S.Y. Seo, et J.H. Shin. *Journal of Crystal Growth* **241**(1-2), 63–8 (2002).
- [86] Y. Suzuki, T. Kaizu, et K. Yamaguchi. *Physica E* **21**(2-4), 555–9 (2004).
- [87] D. Leonard, K. Pond, et P.M. Petroff. *Physical Review B* **50**(16), 11687–92 (1994).
- [88] L. Nasi, C. Ferrari, L. Lazzarini, et G. Clarke. *Journal of Applied Physics* **92**(12), 7678–80 (2002).
- [89] N. Nuntawong, S. Birudavolu, C.P. Hains, S. Huang, H. Xu, et D.L. Huffaker. *Applied Physics Letters* **85**(15), 3050–2 (2004).
- [90] G.S. Solomon, J.A. Trezza, A.F. Marshall, et Jr. Harris, J.S. *Physical Review Letters* **76**(6), 952–5 (1996).
- [91] Q. Xie, A. Madhukar, C. Ping, et N.P. Kobayashi. *Physical Review Letters* **75**(13), 2542–5 (1995).
- [92] J.T. Ng, U. Bangert, et M. Missous. *Semiconductor Science and Technology* **22**(2), 80–5 (2007).
- [93] R. Oshima, T. Hashimoto, H. Shigekawa, et Y. Okada. *Journal of Applied Physics* **100**(8), 83110–1 (2006).
- [94] J. Tatebayashi, N. Nuntawong, Y.C. Xin, P.S. Wong, S.H. Huang, C.P. Hains, L.F. Lester, et D.L. Huffaker. *Applied Physics Letters* **88**(22), 221107–1 (2006).
- [95] M. Ozeki, T. Haraguchi, T. Takeuchi, et K. Maeda. *Journal of Crystal Growth* **276**(3-4), 374–80 (2005).
- [96] N. Nuntawong, J. Tatebayashi, P.S. Wong, et D.L. Huffaker. *Applied Physics Letters* **90**(16), 163121–1 (2007).
- [97] R. Oshima, T. Hashimoto, H. Shigekawa, et Y. Okada. Dans *Progress in Semiconductor Materials V-Novel Materials and Electronic and Optoelectronic Applications*, 85–90, (2006).
- [98] R. Oshima, A. Takata, et Y. Okada. *Applied Physics Letters* **93**(8), 083111–1 (2008).
- [99] Z.R. Wasilewski, S. Fafard, et J.P. McCaffrey. *Journal of Crystal Growth* **201-202**, 1131–5 (1999).
- [100] S. Fafard, Z.R. Wasilewski, C.N. Allen, D. Picard, M. Spanner, J.P. McCaffrey, et P.G. Piva. *Physical Review B* **59**(23), 15368–73 (1999).
- [101] S. Fafard, Z.R. Wasilewski, C.N. Allen, K. Hinzer, J.P. McCaffrey, et Y. Feng. *Applied Physics Letters* **75**(7), 986–8 (1999).

- [102] H.Y. Liu, I.R. Sellers, M. Gutierrez, K.M. Groom, W.M. Soong, M. Hopkinson, J.P.R. David, R. Beanland, T.J. Badcock, D.J. Mowbray, et M.S. Skolnick. *Journal of Applied Physics* **96**(4), 1988–92 (2004).
- [103] H.Y. Liu, I.R. Sellers, T.J. Badcock, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, K.M. Groom, M. Gutierrez, M. Hopkinson, J.S. Ng, J.P.R. David, et R. Beanland. *Applied Physics Letters* **85**(5), 704–706 (2004).
- [104] T. Yang, J. Tatebayashi, M. Nishioka, et Y. Arakawa. *Applied Physics Letters* **89**(8), 81902–1 (2006).
- [105] T. Yang, M. Nishioka, et Y. Arakawa. *Journal of Crystal Growth* **310**(24), 5469–72 (2008).
- [106] J. Zribi, B. Ilahi, D. Morris, V. Aimez, et R. Arès. *Journal of Crystal Growth* **384**, 21–6 (2013).
- [107] P.G. Eliseev, H. Li, T. Liu, T.C. Newell, L.F. Lester, et K.J. Malloy. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **7**(2), 135–42 (2001).
- [108] E. Finkman, S. Maimon, V. Immer, G. Bahir, S.E. Schachamb, O. Gauthier-Lafaye, S. Herriot, F.H. Julien, M. Gendry, et J. Brault. *Physica E* **7**(1-2), 139–45 (2000).
- [109] H.C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z.R. Wasilewski, et S. Fafard. *Applied Physics Letters* **78**(1), 79–81 (2001).
- [110] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. HALSTED Press, (1988).
- [111] V. Ryzhii. *Semiconductor Science and Technology* **11**(5), 759–65 (1996).
- [112] J. Phillips, K. Kamath, et P. Bhattacharya. *Applied Physics Letters* **72**(16), 2020–2 (1998).
- [113] Pan Dong, E. Towe, et S. Kennerly. *Applied Physics Letters* **73**(14), 1937–9 (1998).
- [114] S.F. Tang, S.Y. Lin, et S.C. Lee. *Applied Physics Letters* **78**(17), p2428 (2001).
- [115] J. Phillips. *Journal of Applied Physics* **91**(7), 4590–4594 (2002).
- [116] A. E. Becquerel. Mémoire de Maîtrise, Académie royale des sciences, (1839).
- [117] D.M. Chapin, C.S. Fuller, et G.L. Pearson. *Journal of Applied Physics* **25**, 676–677 (1954).
- [118] A. Cuevas et Di Yan. *IEEE Journal of Photovoltaics* **3**(2), 916–923 (2013).
- [119] W. Shockley et H.J. Queisser. *Journal of Applied Physics* **32**(3), 510–519 (1961).
- [120] S. J. Fonash. *Solar Cell Device Physics*. Elsevier Science and Technology Books, (1981).
- [121] M.A. Green, Jianhua Z., A. Wang, et S.R. Wenham. *IEEE Transactions on Electron Devices* **46**(10), 1940–7 (1999).
- [122] Zachary S. Bittner. Mémoire de Maîtrise, Rochester Institute of Technology, Rochester, New York, (2012).

- [123] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **21**(1), 1–11 (2013).
- [124] G. Hahn, S. Seren, M. Kaes, A. Schonecker, J.P. Kalejs, C. Dube, A. Grenko, et C. Belouet. Dans *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, volume 1, 972–975, (2007).
- [125] U. Stephan, J. Kuske, W. Frammelsberger, P. Lechner, W. Psyk, et H. Schade. Dans *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 647–50, (1997).
- [126] V.M. Fthenakis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **8**(4), 303–34 (2004).
- [127] B. O'Regan et M. Gratzel. *Nature* **353**(6346), 737–40 (1991).
- [128] E. D. Jackson. *Areas for Improving of the Semiconductor Solar Energy Converter*. University of Arizona Press, (1955).
- [129] M. Wolf. *Institute of Radio Engineers - Proceedings* **48**(7), 1246–1263 (1960).
- [130] A. Luque et S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley and Sons Ltd, (2003).
- [131] A. M. Honsberg, C. B. and Barnett. Dans *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (2005).
- [132] J.A. Hutchby, R.J. Markunas, et S.M. Bedair. Dans *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 543, 40–61, (1985).
- [133] R.W. Miles, K.M. Hynes, et I. Forbes. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **51**(1-3), 1–42 (2005).
- [134] W. Guter et A.W. Bett. *IEEE Transactions on Electron Devices* **53**(9), 2216–22 (2006).
- [135] N. Yastrebova. *High-efficiency multi-junction solar cells : Current status and future potential*. Thèse de Doctorat, University of Ottawa, (2007).
- [136] R. Homier, A. Jaouad, A. Turala, C. E. Valdivia, D. Masson, S. G. Wallace, S. Fafard, R. Ares, et V. Aimez. *IEEE Journal of Photovoltaics* **2**(3), 393–397 (2012).
- [137] A. Luque-Lopez, F. Flores-Sinta, A. Martí-Vega, J.C. Conesa-Cegarra, P. Wahnnon-Benarroch, J. Ortega-Mateo, C. Tablero-Crespo, R. Pérez-Pérez, et L. Cuadra-Rodríguez (2002). US Patent 6,444,897.
- [138] A. Luque et A. Marti. *Advanced Materials* **22**(2), 160–174 (2010).
- [139] S. Blokhin, A. Sakharov, A. Nadtochy, A. Pauysov, M. Maximov, N. Ledentsov, A. Kovsh, S. Mikhrin, V. Lantratov, S. Mintairov, N. Kaluzhniy, et M. Shvarts. *Semiconductors* **43**(4), 514–518 (2009).
- [140] A. Luque, A. Marti, C. Stanley, N. Lopez, L. Cuadra, D. Zhou, J.L. Pearson, et A. McKee. *Journal of Applied Physics* **96**(1), 903–9 (2004).
- [141] A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Canovas, A. Luque, C.R. Stanley, C.D. Farmer, et P. Diaz. *Applied Physics Letters* **90**(23), 233510–1 (2007).

- [142] T. Sugaya, Y. Kamikawa, S. Furue, T. Amano, M. Mori, et S. Niki. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**(1), 163–6 (2011).
- [143] S. M. Hubbard, C. Bailey, S. Polly, C. Cress, J. Andersen, D. Forbes, et R. Raffaele. *Journal of Nanophotonics* **3**(1), 031880 (2009).
- [144] A. Marti, E. Antolin, E. Canovas, N. Lopez, P.G. Linares, A. Luque, C.R. Stanley, et C.D. Farmer. *Thin Solid Films* **516**(20), 6716–6722 (2008).
- [145] D. Alonso-Alvarez, A.G. Taboada, J.M. Ripalda, B. Alen, Y. Gonzalez, L. Gonzalez, J.M. Garcia, F. Briones, A. Marti, A. Luque, A.M. Sanchez, et S.I. Molina. *Applied Physics Letters* **93**(12), 123114 (3 pp.) – (2008).
- [146] R.B. Laghumavarapu, M. El-Emawy, N. Nuntawong, A. Moscho, L.F. Lester, et D.L. Huffaker. *Applied Physics Letters* **91**(24), 243115–1 (2007).
- [147] S. Tomic, T.S. Jones, et N.M. Harrison. *Applied Physics Letters* **93**(26), 263105 (3 pp.) – (2008/12/29).
- [148] S. Fafard (2011). US Patent App. 12/954,777.
- [149] E. Antolin, A. Marti, C.D. Farmer, P.G. Linares, E. Hernandez, A.M. Sanchez, T. Ben, S.I. Molina, C.R. Stanley, et A. Luque. *Journal of Applied Physics* **108**(6), 064513 (7 pp.) – (15 Sept. 2010).
- [150] O. Rubel, P. Dawson, S.D. Baranovskii, K. Pierz, P. Thomas, et E.O. Gobel. *Physica Status Solidi C* (7), 2397–401 (2006).
- [151] A.M. Fox, D.A.B. Miller, G. Livescu, J.E. Cunningham, et W.Y. Jan. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **27**(10), 2281–95 (1991).
- [152] A. Alemu et A. Freundlich. Dans *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 8256, 82560B (7 pp.) –, (2012).
- [153] A. Luque, A. Marti, et C. Stanley. *Nature Photonics* **6**(3), 146–52 (2012).
- [154] S. M. Hubbard, C. G. Bailey, C. D. Cress, S. Polly, J. Clark, D. V. Forbes, R. P. Raffaele, S. G. Bailey, et D. M. Wilt. Dans *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (2008).
- [155] G. Jolley, Hao F. Lu, Fu Lan, H.H. Tan, et C. Jagadish. *Applied Physics Letters* **97**(12), 123505 (3 pp.) – (2010).
- [156] A. Takata, R. Oshima, Y. Shoji, K. Akahane, et Y. Okada. Dans *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 001877 – 001880, (2010).
- [157] P. Lever, H.H. Tan, et C. Jagadish. *Journal of Applied Physics* **95**(10), 5710–14 (2004).
- [158] W.T. Tsang. *Applied Physics Letters* **45**(11), 1234–6 (1984).
- [159] W.T. Tsang. *IEEE Circuits and Devices Magazine* **4**(5), 18–24 (1988).
- [160] H. Ando. *Journal of Crystal Growth* **170**(1-4), 16–22 (1997).
- [161] W.T. Tsang. *Journal of Crystal Growth* **105**(1-4), 1–29 (1990).

- [162] J.C. Garcia. *Journal of Crystal Growth* **188**(1-4), 343–8 (1998).
- [163] K. Ikeda, J.H. Hwang, M. Inagaki, N. Kojima, Y. Ohshita, et M. Yamaguchi. Dans *IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference*, 002540–2, (2012).
- [164] K. Ikeda, X. Han, B. Bouzazi, et Y. Ohshita. *Solar Cells - Research and Application Perspectives*, chapitre GaAsN Grown by Chemical Beam Epitaxy for Solar Cell Application. *Solar Cells - Research and Application Perspectives*.
- [165] H. Suzuki, K. Nishimura, T. Hashiguchi, K. Saito, B. Balasubramanian, S. Yamamoto, M. Inagaki, Y. Ohshita, N. Kojima, et M. Yamaguchi. Dans *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (2008).
- [166] A. Freundlich, A. Fotkatzikis, L. Bhusal, L. Williams, A. Alemu, W. Zhu, J.A.H. Coaquira, A. Feltrin, et G. Radhakrishnan. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **25**(3), 987–90 (2007).
- [167] H.S. Lee, K. Nishimura, Y. Yagi, M. Tachibana, N.J. Ekins-Daukes, Y. Ohshita, N. Kojima, et M. Yamaguchi. *Journal of Crystal Growth* **275**(1-2), 1127–30 (2005).
- [168] B. Bouzazi, K. Nishimura, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, et M. Yamaguchi. *Current Applied Physics* **10**(2), 18–90 (2010).
- [169] B. Paquette, B. Gsib, et R. Ares. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **29**(6), 060604 (5 pp.) – (2011).
- [170] G. Günther. *JZ. Naturforsch.* **13a**, 10811089 (1958).
- [171] G. Binnig, C.F. Quate, et C. Gerber. *Physical Review Letters* **56**(9), 930–3 (1986).
- [172] Oriel Instruments, Newport. *IQE200 Series : Intelligent Quantum Efficiency Systems*, (2012).
- [173] Oriel Instruments, Newport. *Oriel Product training ; Spectral Irradiance*, (2006).
- [174] Oriel Instruments, Newport. *70714 Oriel amplifier for QE light bias*, (2012).
- [175] Oriel Instruments, Newport. *70100 MerlinTMradiometry systems*, (2011).
- [176] T.R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, et P. Chen. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **16**(3), 1330–3 (1998).
- [177] F. Patella, F. Arciprete, M. Fanfoni, V. Sessi, A. Balzarotti, et E. Placidi. *Applied Physics Letters* **87**(25), 1–3 (2005).
- [178] O. Bute, G.H. V. Cimpoca, E. Placidi, F. Arciprete, F. Patella, M. Fanfoni, et A. Balzarotti. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **10**(74), 74–79 (2008).
- [179] F. Arciprete, E. Placidi, V. Sessi, M. Fanfoni, F. Patella, et A. Balzarotti. *Applied Physics Letters* **89**(4), 41904–1 (2006).
- [180] J. Wu, P. Jin, X. J. Léu, Y. H. Jiao, et Z. G. Wang. *Frontiers of Physics in China* **2**(68) (2007).
- [181] J. Wu, P. Jin, Y.H. Jiao, X.J. Lv, et Z.G. Wang. *Nanotechnology* **18**(16), 5 pp. – (2007).

- [182] M. Geiger, A. Bauknecht, F. Adler, H. Schweizer, et F. Scholz. *Journal of Crystal Growth* **170**(1-4), 558–62 (1997).
- [183] T.S. Yeoh, C.P. Liu, R.B. Swint, A.E. Huber, S.D. Roh, C.Y. Woo, K.E. Lee, et J.J. Coleman. *Applied Physics Letters* **79**(2), 221–3 (2001).
- [184] J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre, et O. Vatel. *Applied Physics Letters* **64**(2), 196–8 (1994).
- [185] S. Fafard. Third Concentrated Photovoltaic Summit Europe, (2010).
- [186] M.S. Miller, S. Jeppesen, D. Hessman, B. Kowalski, I. Maximov, B. Junno, et L. Samuelson. *Solid-State Electronics* **40**(1-8), 609–14 (1996).
- [187] A. Balzarotti. *Nanotechnology* **19**(50), 505701 (5 pp.) – (2008).
- [188] D. Morris, N. Perret, et S. Fafard. *Applied Physics Letters* **75**(23), 3593–5 (1999).
- [189] O.B. Shchekin et D.G. Deppe. *Applied Physics Letters* **80**(18), 3277–9 (2002).
- [190] E. Steimetz, T. Wehnert, H. Kirmse, F. Poser, J.-T. Zettler, W. Neumann, et W. Richter. *Journal of Crystal Growth* **221**, 592–8 (2000).
- [191] H. S. Kim, Ju H. Suh, C. G. Lee Park, S. J., S. K. Noh, J. D. Song, Y. Ju Park, W. J. Choi, et J. Il Lee. *Journal of Crystal Growth* **311**(2), 258–62 (2009).
- [192] B. Ilahi, L. Sfaxi, F. Hassen, L. Bouzaïene, H. Maaref, B. Salem, G. Bremond, et O. Marty. *Physica Status Solidi A* **199**(3), 457–63 (2003).
- [193] E.C. Le Ru, A.J. Bennett, C. Roberts, et R. Murray. *Journal of Applied Physics* **91**(3), 1365–70 (2002).
- [194] N.N. Ledentsov, M.V. Maximov, D. Bimberg, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, I.V. Kochnev, I.L. Krestnikov, V.M. Lantratov, N.A. Cherkashin, Yu.M. Musikhin, et Z.I. Alferov. *Semiconductor Science and Technology* **15**(6), 604–7 (2000).
- [195] I.N. Kaiander, R.L. Sellin, T. Kettler, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, N.D. Zakharov, et P. Werner. *Applied Physics Letters* **84**(16), 2992–2994 (2004).
- [196] J. Tatebayashi, Y. Arakawa, N. Hatori, H. Ebe, M. Sugawara, H. Sudo, et A. Kuramata. *Applied Physics Letters* **85**(6), 1024–6 (2004).
- [197] V. Polojarvi, A. Schramm, A. Aho, A. Tukiainen, et M. Guina. *Journal of Physics D : Applied Physics* **45**(36), 365107 (5pp) (2012).
- [198] C.S. An, Y.D. Jang, H. Lee, D. Lee, J.D. Song, et W.J. Choi. *Journal of Applied Physics* **113**(17), 173503 (4 pp.) – (2013).
- [199] M.J. da Silva, A.A. Quivy, S. Martini, T.E. Lamas, E.C.F. da Silva, et J.R. Leite. *Journal of Crystal Growth* **278**(1-4), 103–7 (2005).
- [200] Michael Y. Levy et Christiana Honsberg. *IEEE Transactions on Electron Devices* **55**(3), 706–711 (2008).
- [201] K. W. J. Barnham et G. Duggan. *J. Appl. Phys* **67**, 3490–3493 (1990).
- [202] R. Strandberg et T. W. Reenaas. *Prog. Photovolt : Res. Appl.* **20**(4), 431441 (2012).

- [203] R. Strandberg et T. W. Reenaas. *IEEE Trans. Electron Devices* **58**(8), 2559–2565 (2011).
- [204] A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Canovas, C.R. Stanley, C.D. Farmer, et A. Luque L. Cuadra. *Thin Solid Films* **511512**, 638–644 (2006).
- [205] A. W. Walker, O. Theriault, et K. Hinzer. *IEEE J. Quantum Electron.* **50**(3), 198–203 (2014).
- [206] P. Lam, S. Hatch, J. Wu, M. Tang, G. V. Dorogan, I. Y. Mazur, J. G. Salamo, I. Ramiro, A. Seeds, et H. Liu. *Nano Energy* **6**, 159166 (2014).
- [207] D. Guimard, R. Morihara, D. Bordel, K. Tanabe, Y. Wakayama, M. Nishioka, et Y. Arakawa. *Appl. Phys. Lett* **96**(20), 203507–pp. (2010).
- [208] Christopher G. Bailey, David V. Forbes, Stephen J. Polly, Zachary S. Bittner, Yushuai Dai, Chelsea Mackos, Ryne P. Raffaele, et Seth M. Hubbard. *IEEE Journal of Photovoltaics* **2**(3), 269–275 (2012).
- [209] A. W. Walker, O. Theriault, et K. Hinzer. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* (2014).
- [210] J. J. Krich, A. H. Trojnar, L. Feng, K. Hinzer, et A. W. Walker. *Proc. of SPIE* **8981**, 89810O–1 (8 pp.) (2014).